

SEP 26

Dieses Heft enthält das alphabetische Autoren- und Sachregister für die Bände 205—207. Bibliotheken, die Band-kosten sparen wollen, werden gut tun, immer 3 Bände mit dem dazugehörigen Register zusammen binden zu lassen.

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMAN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, E. WEDEKIND-Hann.-Münden, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann** und  
Göttingen

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



---

**LEIPZIG — VERLAG VON LEOPOLD VOSS**

---

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. — .60, Ausland Rm. — .80

Ausgegeben am 13. September 1932

## Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigefügt	
<b>SHOICHIRO NAGAI</b> -Berlin-Dahlem, Tokyo: Hydrothermale Synthesen von Calciumsilikaten. II. (28. Juni 1932)	Seite 321
<b>HEINRICH THIELE</b> -Kiel: Die Vorgänge bei dem Aufblähen von Graphit. Mit 3 Figuren im Text. (16. Juli 1932)	340
<b>G. JANTSCH</b> , H. JAWUREK, N. SKALLA und H. GAWALOWSKI-Graz: Zur Kenntnis der Halogenide der seltenen Erden. VI. Über die Halogenide der Terbin- und Erbinerdengruppe. Mit einer Figur im Text. (6. Juli 1932)	353
<b>G. TAMMANN</b> und AD. RÜHENBECK-Göttingen: Das Verhalten einiger kohlenstoffhaltigen Verbindungen beim Erhitzen bis zu 650° bei einem Anfangsdruck von 1000 kg/cm <sup>2</sup> . (19. Juli 1932)	368
<b>WILHELM BILTZ</b> -Hannover-Göttingen: Über Molekular- und Atomvolumina. 42. Revision der Dichten von Aluminiumhalogeniden. Nach Versuchen von OTTO HÜLSMANN. Mit 2 Figuren im Text. (28. Juni 1932)	371
<b>WILHELM BILTZ</b> und OTTO HÜLSMANN-Hannover-Göttingen: Über Molekular- und Atomvolumina. 43. Tieftemperaturdichten kristallisierter Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und verwandter Stoffe. Mit 3 Figuren im Text. (28. Juni 1932)	377
<b>E. NEUSSER</b> -Wien: Über Molybdate und Wolframate einiger Kobalt-Ammoniakkomplexsalze. (9. Juli 1932)	385
Register für die Bände 205–207	395

### Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- F. REIFF**: Saure Eigenschaften von Metallsalzhydraten. (12. August 1932.)
- C. MAHR**: Eine neue Methode zur Bestimmung des Wismuts. (13. August 1932.)
- O. HASSEL** und H. KRINGSTAD: Bemerkungen über saure Fluoride von Thallium und Ammonium sowie Mischkristalle derselben. (13. August 1932.)
- R. SCHENCK** und TH. DINGMANN: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. XII. (13. August 1932.)
- R. SCHENCK**: Berichtigung zu den Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions- usw. Vorgänge beim Eisen. IX. (13. August 1932.)
- H. v. WARTENBERG** und E. PROPHET: Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. V. Systeme mit MgO. (14. August 1932.)
- H. v. WARTENBERG** und H. J. REUSCH: Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. VI. Berichtigung. (14. August 1932.)
- A. KRAUSE**, H. LAKOŚCIUKÓWNA und J. CICHOWSKI: Über Silberferrite. VI. Mitteilung. Der Reaktionsmechanismus der Bildung von BÖHM's Goethit und der Einfluß der H<sup>+</sup>-Konzentration auf die Alterung des Orthoferrihydroxyds bei höheren Temperaturen. (14. August 1932.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags)

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 207, Heft 4

September 1932

## Hydrothermale Synthesen von Calciumsilikaten. II.

Von SHOICHIRO NAGAI

### Einleitung

In Fortsetzung der früher veröffentlichten Studien des Verfassers wird in der vorliegenden Arbeit vor allem über die Hydrothermalsynthese von Kalksilikaten unter gewöhnlichen Drucken berichtet werden. Diese Versuche umfassen im einzelnen zunächst die vergleichenden Untersuchungen über die Erhitzung von Gemischen von Calciumcarbonat und Kieselsäure in den molekularen Verhältnissen  $2\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$  und  $\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$ . Ferner erstrecken sich die Versuche auf länger ausgedehnte Expositionen von Gemengen  $3\text{CaO}:2\text{SiO}_2$  (3:2) und  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  (1:1) bei  $800$  und  $900^\circ$  bzw. auf höhere Temperaturen für das Gemenge  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ . Nach diesen Untersuchungen folgte die fraktionierte Sonderung der einzelnen Kalksilikate aus den gemischten Produkten und die Bestimmung der prozentischen Anteile jedes Silikats in diesen. Die hauptsächlichsten Ergebnisse hat Verfasser bereits an anderer Stelle (im Journal of the Society of Chemical Industry of Japan, April 1932) in japanischer Sprache bekanntgegeben.

### I. Hydrothermalsynthese von Kalksilikaten unter gewöhnlichem Druck aus Gemengen von Calciumcarbonat und Kieselsäure

In gleicher Weise, wie in der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> der Verfasser bereits über die Bildung von Kalksilikaten aus freiem Kalk und Kieselsäure unter gewöhnlichem Druck berichtete, wurden auch entsprechende Versuche mit Calciumcarbonat angesetzt. Die Zerlegung des Carbonats in freien Kalk und  $\text{CO}_2$  beginnt hauptsächlich bei  $650$ — $700^\circ$  und ist bei  $750^\circ$  vollständig; es wurde dabei nach den gleichen hydrothermalen Bedingungen gearbeitet wie dort. Als Ausgangsgemenge dienten die Verhältnisse  $2\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2$  (2:1) und das äquimolekulare (1:1). In den erhitzten Produkten wurden bestimmt:

- Der freie Kalk;
- der gebundene Kalk;
- die unlösliche oder freie Kieselsäure;
- die gebundene oder lösliche Kieselsäure;
- die

<sup>1)</sup> S. NAGAI, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932), 177—195.

Menge der gebildeten Kalksilikate; f) das molekulare Verhältnis von gebundenem Kalk zur gebundenen Kieselsäure.

Die analytischen Methoden waren die gleichen wie in der ersten Mitteilung beschrieben. Ergebnisse Tabelle 1 und 2.

Tabelle 1

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen		Gebundener Kalk		Gebundene Kieselsäure		Summe des ge- bundenen $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ %	Molekul.- Verhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2$
	Temp. ° C	Zeit (Std.)	in der Probe %	ins- gesamt %	in der Probe %	ins- gesamt %		
180	700	1	11,38	23,40	10,01	19,18	21,39	1,22 : 1,00
181	800	1	19,06	39,13	13,49	25,83	32,55	1,51 : 1,00
182	900	1	28,27	58,23	16,60	32,18	44,87	1,82 : 1,00
183	1000	1	40,67	84,48	21,99	42,00	62,66	1,98 : 1,00
184a	1100	1	46,95	96,81	24,94	48,24	71,89	2,02 : 1,00

Tabelle 2

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen		Gebundener Kalk		Gebundene Kieselsäure		Summe des ge- bundenen $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ %	Molekul.- Verhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2$
	Temp. ° C	Zeit (Std.)	in der Probe %	ins- gesamt %	in der Probe %	ins- gesamt %		
185	700	1	9,05	15,02	8,80	28,83	17,85	1,09 : 1,00
186	800	1	15,60	24,11	12,14	33,79	27,74	1,38 : 1,00
187	900	1	26,08	40,27	16,65	46,48	42,73	1,69 : 1,00
188	1000	1	42,49	65,15	23,87	66,51	66,36	1,91 : 1,00
189	1200	1	50,99	78,52	26,96	76,18	77,95	2,03 : 1,00

Vergleicht man die Tabelle 1 mit der entsprechenden des Gemenges  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  (1:1), so fällt sogleich die fast völlige Übereinstimmung ins Auge. Nur fand die Silikatbildung hier nach dem Zerfall des Calciumcarbonats bei hydrothermaler Erhitzung auf 650 bis 700° statt; und die Reaktionszeit der Bindung zwischen dem frisch gebildeten CaO und der Kieselsäure ist hier kürzer als bei der Bildung der Silikate aus vorgegebenem CaO und Kieselsäure. Die Mengen der gebildeten Silikate insgesamt, sowie die molekularen Verhältnisse zwischen gebundenem CaO und  $\text{SiO}_2$  zum gesamten Kalk und der gesamten Kieselsäure sind im Falle der Gemenge aus CaO und  $\text{SiO}_2$  etwas größer. Bei höheren Temperaturen gleichen sich diese geringen Unterschiede weiterhin fast völlig aus.

Auch die Ergebnisse bei den Gemengen von  $2\text{CaCO}_3 : \text{SiO}_2$  sind nahezu die gleichen wie beim Gemenge  $2\text{CaO} : \text{SiO}_2$  in der ersten Mitteilung. Auch hier ist freilich die Gesamtmenge der gebildeten Kalksilikate und das molekulare Verhältnis von gebundenem Kalk und

Kieselsäure zum gesamten Kalk und der gesamten Kieselsäure etwas kleiner bei den weniger hoch erhitzen Proben. Zuerst findet die Dissoziation des Calciumcarbonats, und dann die Bindung des so entstandenen freien Kalks statt. Aus diesen Ergebnissen erhellt ohne weiteres, daß ein gesondertes Studium der hydrothermalen Silikatbildung aus Carbonat-Kieselsäuregemengen sich erübrigten dürfte.

## II. Hydrothermalsynthese aus Gemenge $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ (1:1) bei langer Erhitzung unter gewöhnlichem Druck

Es wurden nunmehr äquimolekulare Gemenge von  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  im strömenden Wasserdampf nach den in der ersten Mitteilung angegebenen Versuchsbedingungen untersucht. Die Erhitzungsdauer betrug nunmehr 10—20 Stunden; als Erhitzungstemperatur wählte Verfasser 800 und  $900^\circ$ , welche bereits vordem als Temperaturen für den Beginn der Bildung des Monocalciumsilikats und der Verbindung  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$  erkannt waren (Tabelle 3).

Tabelle 3

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen		Gebundener Kalk		Gebundene Kieselsäure		Summe des ge- bundenen $\text{CaO}+\text{SiO}_2$ %	Molekul.- Verhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2$
	Temp. $^\circ\text{C}$	Zeit (Std.)	in der Probe %	ins- gesamt %	in der Probe %	ins- gesamt %		
91	800	1	24,13	50,44	17,51	33,09	41,69	1,45 : 1,00
110	800	3	23,90	49,12	16,71	32,34	40,61	1,53 : 1,00
111	800	5	23,70	48,81	16,43	31,81	40,13	1,55 : 1,00
176	800	10	26,46	55,09	17,96	34,90	44,42	1,58 : 1,00
177	800	20	43,18	88,43	35,55	69,08	78,54	1,30 : 1,00
92	900	1	31,07	65,10	17,31	32,70	48,38	1,92 : 1,00
112	900	3	37,99	78,25	22,57	43,61	60,56	1,80 : 1,00
113	900	5	43,16	88,10	28,44	54,71	71,60	1,63 : 1,00
163	900	10	45,10	92,95	34,72	67,05	79,80	1,40 : 1,00
164	900	20	46,40	95,28	42,54	82,36	88,94	1,17 : 1,00

Es ergeben sich zwei interessante Punkte: 1. Beim Erhitzen auf  $800^\circ$  haben die Molekularverhältnisse in den gebildeten Kalksilikaten fast den gleichen Wert in der Nähe von 1,5:1; nur bei Versuch Nr. 177 (20 Stunden erhitzt) wird es kleiner (1,30). 2. Die bei  $900^\circ$  erhitzenen Gemenge zeigen mit zunehmender Expositionsdauer immer kleiner werdende Molekularverhältnisse, die deutlich auf die Überführung von Dicalciumsilikat oder von  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$  in das Monocalciumsilikat hinweisen. Die Erstbildung von  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$  darf als gesichert gelten bei  $800^\circ$ ; bei  $900^\circ$  bildet sich offenbar zuerst überwiegend das Dicalciumsilikat. Je höher die Erhitzungstempe-

ratur liegt, desto früher setzt der Übergang von Kalksilikaten mit höherem Kalkgehalt zu solchen mit niedrigerem ein.

### III. Hydrothermalsynthese aus Gemenge $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2) bei langer Erhitzung unter gewöhnlichem Druck

Die Ergebnisse dieser Versuche gemäß Tabelle 4 unterscheiden sich sehr merklich von denen aus Tabelle 3; schon bei  $800^\circ$  stellt sich mit zunehmender Erhitzungsdauer schließlich das Verhältnis  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  im Endprodukt ein, und dieses ist bei  $900^\circ$  völlig konstant. Man kann erkennen, daß aus den Gemengen 3:2 und 2:1 sich das Silikat  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  erst bei niedrigeren Temperaturen ( $800^\circ$ ) und kurzer Erhitzung bildet, daß dieses dann aber leicht in das Dicalciumsilikat bei längerer und höherer Erhitzung übergeht.

Tabelle 4

Nr. des Ver- suchs	Erhitzungs- bedingungen		Gebundener Kalk		Gebundene Kieselsäure		Summe des ge- bundenen $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ %	Molekul.- Verhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2$
	Temp. $^\circ\text{C}$	Zeit (Std.)	in der Probe %	ins- gesamt %	in der Probe %	ins- gesamt %		
98	800	1	16,76	28,03	11,34	27,01	28,10	1,58 : 1,00
170	800	3	34,02	58,31	20,62	45,90	54,64	1,77 : 1,00
171	800	5	44,08	75,97	24,78	59,00	68,86	1,90 : 1,00
173	800	10	48,75	83,98	27,01	64,29	75,76	1,93 : 1,00
174	800	20	50,66	87,35	27,61	65,75	78,21	1,97 : 1,00
99	900	1	25,92	44,10	14,43	34,36	40,35	1,92 : 1,00
165	900	3	44,96	76,59	24,11	57,50	69,07	2,00 : 1,00
166	900	5	49,29	84,97	26,22	62,43	75,51	2,01 : 1,00
167	900	10	53,65	92,50	28,56	68,00	82,11	2,01 : 1,00
168	900	20	56,36	97,14	29,67	70,64	86,03	2,03 : 1,00

### IV. Fraktionierte Sonderung der Calciumsilikate

Nach Tabelle 3 erkennt man, wie bei länger andauernder Erhitzung des Gemenges 1:1 bei  $900^\circ$  sich das zunächst gebildete Dicalciumsilikat in  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und Monocalciumsilikat umsetzt. Bei der Analyse vieler synthetischer Produkte beobachtete man, daß sich das Monocalciumsilikat bei Behandlung der Gemische mit 10%iger Natriumcarbonatlösung auf dem Wasserbade nur schwer löst, in 3—5%iger HCl aber löslich ist. Auf diese Weise war ein Weg gezeigt, wie man das Monocalciumsilikat vom Dicalciumsilikat und  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  trennen könnte. Als Trennungsverfahren wurde folgender Weg eingeschlagen:

Die erhaltenen Produkte wurden zunächst mit 10%iger Sodalösung auf dem Wasserbade behandelt, dann filtriert und aus-

gewaschen. Die gelöste Kieselsäure aus dem Dicalciumsilikat und aus  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  wurde im Filtrat gesondert bestimmt. Der Rückstand ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und nicht umgesetzte Kieselsäure des Ausgangsprodukts) wurde mit 3%iger HCl auf dem Wasserbade behandelt, filtriert und ausgewaschen. Darauf wurde der noch verbleibende Rückstand erneut mit Natriumcarbonatlösung behandelt, um die gelatinöse Kieselsäure aus dem Monocalciumsilikat in Lösung zu bringen; erneut wurde filtriert und ausgewaschen. Aus den Filtraten wird die gelöste Kieselsäure des Monocalciumsilikats bestimmt, und aus der Lösung auch der gesamte Kalk für sich bestimmt.

Der nun verbliebene Rest (ungebundene Kieselsäure) wurde für sich bestimmt; der freie, im Endprodukt verbliebene Kalk wurde wiederum durch Titration nach der Methode von EMLEY, LERCH-BOGUE und RATHKE ermittelt. Aus der Differenz des gesamten Kalkgehalts und des ungebundenen ergab sich der gebundene Kalk der Silikate, aus der Summe der unlöslichen und der löslich gemachten Kieselsäure resultiert die gesamte Kieselsäure, aus der Summe des gebundenen Kalks und der gebundenen Kieselsäure der gesamte Betrag der Kalksilikate, deren Molekularverhältnisse berechnet wurden. Die Ergebnisse der Trennung der Silikate sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Nr. d. Vers.	Erhitzungsbedingungen		Unlösliche $\text{SiO}_2$	Gebund. $\text{SiO}_2$	Ins. gesamt	Freier $\text{CaO}$	Gesamter $\text{CaO}$	Gebund. $\text{CaO}$	Summe d. gebund. $\text{CaO} + \text{SiO}_2$	Molekular- verhältnis $\text{CaO} : \text{SiO}_2$
	Temp. ° C	Zeit (Std.)	%	%	%	%	%	%	%	
163	900	10	15,91	17,96	17,59	35,55	5,65	48,83	43,18	78,73 1,30 : 1,00
164	900	20	9,11	14,75	27,79	42,54	2,30	48,73	46,43	88,97 1,17 : 1,00
179	1000	2	10,32	19,28	22,07	41,35	0,71	48,46	47,75	89,10 1,28 : 1,00
207	1100	3	3,84	9,06	38,66	47,72	0	48,51	48,51	96,23 1,09 : 1,00
210	1100	5	2,86	7,07	42,16	49,23	0	48,70	48,70	97,93 1,06 : 1,00

Man erkennt daraus deutlich, wie die gebundene Kieselsäure aus den Silikaten  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  schrittweise mit steigender Erhitzungstemperatur abnimmt, die lösliche Kieselsäure aus dem Monocalciumsilikat zunimmt. Der Betrag des gebildeten Monocalciumsilikats überwiegt den der anderen Silikate also mit steigender Temperatur und Erhitzungsdauer.

Weiterhin kann man die obigen Zahlen dazu benutzen, um die tatsächlich gebildeten Mengen der einzelnen Silikate zu berechnen. Multipliziert man die gefundene Kieselsäure aus dem Monocalcium-

silikat mit dem Faktor  $1,934(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 / \text{SiO}_2)$ , so erhält man direkt die Menge des gebildeten  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Die bei der Behandlung des Produkts mit Sodalösung sich ergebende Kieselsäure röhrt her aus  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , deren Menge aus dieser jeweils durch Multiplikation mit den Faktoren 2,867 bzw. 2,400 sich bestimmt. Dabei muß noch die Gesamtmenge des gebundenen Kalks in Rechnung gebracht werden. Es ergeben sich dann die Zahlen der Tabelle 6.

Tabelle 6

Nr. des Versuchs	Gebundenes CaO in			Zum Vergleich: gebundenes CaO			Calciumsilikat berechnet			Zum Vergleich: gesamte Silikate		
	(1) $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ %	(2) $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ %	(3) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ %	gef. %	(1) + (2) ber. %	(1) + (3) ber. %	(1) $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ %	(2) $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ %	(3) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ %	gef. %	(1) + (2) ber. %	(1) + (3) ber. %
163	16,43	25,14	33,53	43,2	41,6	50,0	34,02	43,10	51,49	78,8	77,1	85,5
164	25,94	20,65	27,54	46,4	46,6	53,5	53,73	35,40	42,29	88,9	89,1	96,0
179	20,60	26,99	36,00	47,8	47,6	56,6	42,67	46,27	55,28	89,1	88,9	98,0
207	36,11	12,68	16,91	48,5	48,8	53,0	74,77	21,74	25,97	96,2	96,5	100,7
210	39,36	9,90	23,20	48,7	49,3	52,6	81,52	16,97	20,27	97,7	98,5	101,8

Aus dieser erkennt man, daß zwischen den tatsächlich gefundenen Mengen an gebundenem Kalk und an gebildeten Kalksilikaten eine ausgezeichnete Übereinstimmung besteht, wenn man annimmt, daß die Produkte aus Monocalciumsilikat und  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  zusammengesetzt sind, nicht aus Mono- und Dicalciumsilikat, da sich in letzterem Fall der unmögliche Wert von mehr als 100% für gebildete Kalksilikate ergibt.

Auf jeden Fall ergibt sich die praktisch bedeutsame Tatsache, daß Monocalciumsilikat durch seine Schwerlöslichkeit in 10%iger Sodalösung leicht und vollständig von basischen, stärker hydraulisch wirksamen Kalksilikaten sich trennen läßt, und daß bei hydrothermalen Bedingungen sich  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  bei gewöhnlichem Druck bildet, das auch mit 10%iger Sodalösung sich zersetzt.

#### V. Hydrothermale Synthese und fraktionierte Sonderung der Kalksilikate aus Gemengen ( $1,25 \text{ CaO}:1,00 \text{ SiO}_2$ ), ( $1,75 \text{ CaO}:1,00 \text{ SiO}_2$ )

Die in den letzten Abschnitten dargelegten Verhältnisse wurden nunmehr auch auf Gemenge übertragen, welche den Zusammensetzungen 1,25:1 bzw. 1,75:1 entsprachen. Sie müßten bei völliger Umsetzung gerade äquimolekulare Mischungen von  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  mit Mono- bzw. Dicalciumsilikat ergeben. Die Erhitzung auf 900—1200°

während 6 Stunden erfolgte ganz entsprechend wie bei den früheren Versuchen, auch war die analytische Untersuchung nach dem gleichen Plan angelegt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7

Nr. des Versuchs	Mischungs-verhältnis	Er-hitzungs-be-dingungen		Freie SiO <sub>2</sub>	Geb. SiO <sub>2</sub> in Soda löslich	mono- silikatisch	Gesamte gebund. SiO <sub>2</sub>	Gesamte SiO <sub>2</sub>	Freier CaO	Gesamter CaO	Gebund. CaO	Summe des gebund. CaO + SiO <sub>2</sub>	Molekular- verhältnis CaO : SiO <sub>2</sub>
		Temp. ° C	Zeit Std.	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
248	1,25 CaO : SiO <sub>2</sub> (1,25 : 1,00)	900	6	9,99	18,48	17,49	35,97	45,96	5,39	53,85	48,46	84,43	1,48 : 1,00
242	1,25 CaO : SiO <sub>2</sub> (1,25 : 1,00)	1000	6	3,12	16,71	26,24	42,95	46,07	0,52	53,76	53,24	96,19	1,33 : 1,00
243	1,25 CaO : SiO <sub>2</sub> (1,25 : 1,00)	1100	6	1,37	15,33	29,78	45,11	46,48	0,20	53,50	53,30	98,41	1,27 : 1,00
251	1,25 CaO : SiO <sub>2</sub> (1,25 : 1,00)	1200	6	0,03	15,06	31,04	46,10	46,13	0	53,76	53,76	99,86	1,25 : 1,00
250	1,75 CaO : SiO <sub>2</sub> (1,75 : 1,00)	900	6	5,17	22,52	10,42	32,94	38,11	14,54	61,81	47,27	80,21	1,54 : 1,00
246	1,75 CaO : SiO <sub>2</sub> (1,75 : 1,00)	1000	6	1,30	23,36	13,47	36,83	38,13	6,88	61,79	54,91	91,14	1,60 : 1,00
247	1,75 CaO : SiO <sub>2</sub> (1,75 : 1,00)	1100	6	0,24	27,27	10,47	37,74	37,98	1,96	61,82	59,86	97,84	1,69 : 1,00
253	1,75 CaO : SiO <sub>2</sub> (1,75 : 1,00)	1200	6	0	31,38	6,63	38,01	38,01	0	61,89	61,89	99,90	1,74 : 1,00

Man erkennt aus dieser, daß das Gemenge 1,25:1 mit zunehmender Temperatur immer mehr dem Monocalciumsilikat, das Gemenge 1,75:1 dem Dicalciumsilikat zustrebt. Die umgesetzten Kalksilikatmengen nehmen mit der Temperatur zu. Die Berechnung der einzelnen Silikate aus den Ergebnissen der fraktionierten Löslichkeitsuntersuchung führte zu den Werten der Tabelle 8.

Tabelle 8

Nr. des Versuchs	Gebundenes CaO in			Zum Vergleich: gebundenes CaO			Calciumsilikate berechnet			Zum Vergleich: gesamte Silikate		
	(1) CaO · SiO <sub>2</sub> %	(2) 3CaO · 2SiO <sub>2</sub> %	(3) 2CaO · SiO <sub>2</sub> %	gef. %	(1) + (2) ber. %	(1) + (3) ber. %	CaO · SiO <sub>2</sub> %	3CaO · 2SiO <sub>2</sub> %	2CaO · SiO <sub>2</sub> %	gef. %	(1) + (2) ber. %	(1) + (3) ber. %
248	16,34	25,87	34,50	48,5	42,2	50,8	33,83	44,35	52,98	84,4	74,2	96,8
242	24,51	23,39	31,20	53,2	47,9	55,7	50,75	40,10	47,91	91,2	90,8	98,7
243	27,81	21,46	28,62	53,3	49,3	56,4	57,59	36,79	43,95	98,4	94,4	101,5
251	28,99	21,08	28,12	53,8	50,1	57,1	60,03	36,14	43,18	99,9	96,2	103,2
250	9,73	31,53	42,05	47,3	41,3	51,8	20,15	54,05	64,57	80,2	74,2	84,7
246	12,58	32,70	43,61	54,9	45,3	56,2	26,05	56,06	66,97	91,1	82,1	93,0
247	9,78	38,28	50,91	59,9	48,1	60,7	20,25	65,55	78,18	97,7	85,8	98,4
253	6,19	43,93	58,59	61,9	50,1	64,8	12,82	75,31	89,97	99,9	88,1	102,8

Aus diesen ergibt sich mit Deutlichkeit, daß selbst die auf 1200° erhitzten Proben noch immer alle drei Silikate nebeneinander enthalten, die in 10%iger Sodalösung zersetzen Silikate sind Gemenge von  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$ . Man erkennt dies vor allem daran, daß die Mengen der insgesamt gebildeten Kalksilikate zwischen den Summen der Zahlen liegen, die sich als Mengen von Monocalciumsilikat und  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$  einerseits, Mono- und Dicalciumsilikat andererseits ergeben. Sehr schön erkennt man die schon in Tabelle 1 hervorgehobene Beziehung, daß im Gemenge 1,25:1 mit zunehmender Temperatur das Monocalciumsilikat zunimmt, die beiden anderen abnehmen, während bei Gemenge 1,75:1 dieses gerade umgekehrt ist.

Die in 10%iger Sodalösung zersetzen Silikate sind  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$  und  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , doch ist ihr wirkliches Mengenverhältnis zunächst noch unbestimmt. Zieht man den Kalk aus  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  vom gesamten Kalkgehalt der Silikate ab, so erhält man zunächst den Kalkgehalt der beiden in Sodalösung zersetzen Silikate. Berechnet man nunmehr das molekulare Verhältnis von  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  in diesen zu  $m$ , so kann man die tatsächliche Menge an  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$  und  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  nach folgenden Formeln berechnen:

$$\text{Mol.-\% } 3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2 = \frac{2,00 - m}{2,00 - 1,50} \cdot 100 = 200 (2,00 - m).$$

$$\text{Mol.-\% } 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 = \frac{m - 1,50}{2,00 - 1,50} \cdot 100 = 200 (m - 1,50).$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle 9

Nr. d. Versuchs	Gebund. $\text{CaO}$ in Soda löslich	Gebund. $\text{SiO}_2$ in Soda löslich	Summe der in Soda löslichen Silikate %	Verhältnis d. gebund. Kalkes: Kiesel- säure	Molekul.- Verhältnis d. gebund. $\text{CaO}$ zu gebund. $\text{SiO}_2$ ( $m$ )	Molekularverhältnis der löslichen Silikate	
	%	%	%			3 $\text{CaO}\cdot$ 2 $\text{SiO}_2$ %	2 $\text{CaO}\cdot$ $\text{SiO}_2$ %
248	32,12	18,48	50,60	1,74	1,86	28	72
242	28,73	16,71	45,44	1,72	1,84	32	68
243	25,49	15,33	40,82	1,66	1,78	44	56
251	24,77	15,06	39,83	1,64	1,76	48	52
250	37,54	22,52	60,06	1,67	1,79	42	58
246	42,33	23,36	65,69	1,81	1,94	12	88
247	50,08	27,27	77,35	1,83	1,96	8	92
253	55,70	31,38	87,08	1,78	1,90	20	80

In dem Gemenge 1,25:1 stellt sich demnach heraus, daß bei niedrigeren Temperaturen Dicalciumsilikat zunächst

unter den basischen Kalksilikaten überwiegt, mit zunehmender Temperatur aber immer mehr  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$  sich bildet. Bei den Gemengen 1,75:1 sind zunächst Dicalciumsilikat und  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$  in ungefähr gleicher Menge vorhanden, bei höheren Temperaturen nimmt aber die Menge an Dicalciumsilikat sehr rasch zu, die an  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2$  ab.

#### VI. Untersuchungen über die Hydrothermalsynthese bei gewöhnlichem Druck von Gemengen $3\text{CaO}:2\text{SiO}_2$

Wegen der großen Wichtigkeit des Verhaltens der Gemenge 3:2 wurden die Versuche an diesem bei höheren Temperaturen und längerer Expositionsdauer erneut vorgenommen, und auf die Produkte die Methoden der fraktionierten Trennung der einzelnen Kalksilikate angewandt. Das Verfahren selbst entsprach dem in den vorhergehenden Abschnitten; die Ergebnisse zeigen die Tabellen 10 und 11.

Tabelle 10

Nr. des Versuchs	Erhitzungsbedingungen		Unlösliches $\text{SiO}_2$	Gebundenes $\text{SiO}_2$			Gesamte $\text{SiO}_2$	Freier CaO	Gesamter CaO	Gebundener CaO	Summe des gebundenen $\text{CaO} + \text{SiO}_2$
	Temp. ° C	Zeit (Std.)		%	mit Soda löslich	mono- silikatisch					
249	900	6	5,56	21,31	15,07	36,38	41,94	8,73	57,96	49,23	85,51
244	1000	6	0,97	25,67	15,59	41,26	42,23	2,03	57,71	55,68	96,94
245	1100	6	0,37	26,29	15,28	41,57	41,94	0,42	57,98	57,56	99,13
252	1200	6	0	34,78	6,57	41,35	41,35	0	58,48	58,48	99,83
272	1200	12	0	35,89	5,09	40,98	40,98	0	58,70	58,70	99,68

Tabelle 11

Nr. d. Versuchs	Gebundener CaO			Zum Vergleich: Gebund. CaO			Calciumsilikate berechnet			Zum Vergleich: Gesamte Silikate		
	(1) $\text{CaO}\cdot$ $\text{SiO}_2$ %	(2) $3\text{CaO}\cdot$ $2\text{SiO}_2$ %	(3) $2\text{CaO}\cdot$ $\text{SiO}_2$ %	ge- fund.	(1)+(2) ber.	(1)+(3) ber.	CaO. $\text{SiO}_2$ %	$3\text{CaO}\cdot$ $2\text{SiO}_2$ %	$2\text{CaO}\cdot$ $\text{SiO}_2$ %	ge- fund.	(1)+(2) ber.	(1)+(3) ber.
249	14,07	29,83	39,79	49,2	43,9	53,9	29,14	51,14	61,10	85,6	80,3	90,2
244	14,56	35,94	47,93	55,7	50,5	62,5	30,15	61,61	73,60	96,9	92,0	103,8
245	14,27	36,81	49,08	57,6	51,1	63,4	29,45	63,10	75,37	99,1	92,6	104,8
252	6,14	48,69	64,93	58,5	54,8	71,4	12,71	83,47	99,71	99,8	96,2	112,4
272	4,75	50,25	67,01	58,7	55,0	71,8	9,84	86,14	102,90	99,7	96,0	112,7

Selbst bei 6stündiger Erhitzung war bei  $900^\circ$  eine vollständige Bindung des Kalks nicht zu erreichen, erst bei  $1000^\circ$  und höher ist dies der Fall. Das molekulare Verhältnis  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  war in den End-

produkten mit annähernd 1,50:1 nahezu das gleiche wie in den Ausgangsstoffen, besonders auffallend ist aber bei 1200° der plötzliche Sprung der in Soda in Lösung gegangenen gebundenen Kieselsäure von 26% (bei 1100°) auf 35%, die Abnahme der Monosilikatkieselsäure von 15% (bei 1100°) auf 6,5%. Es muß hier also eine erhebliche Zunahme der Bildung von Dicalciumsilikat und  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , eine erhebliche Abnahme des Monocalciumsilikats stattfinden. Nach den im vorhergehenden Abschnitt gegebenen Formeln wurde die mengenmäßige Verteilung der einzelnen Kalksilikate berechnet (Tabelle 11).

Nach diesen Zahlenwerten ist es sicher, daß stets Gemenge aller drei Silikate vorliegen, in denen aber das Monocalciumsilikat sich bei 1200° stark vermindert. Man kann auch mit folgenden Rechnungen den gewichtsprozentigen Anteil der Silikate einzeln in den Produkten bestimmen:

Besteht der in Sodalösung zersetzte Kalksilikatanteil nur aus  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ , so ist der in diesem gebundene Kalk *A* bestimmt durch die gefundene lösliche Kieselsäure, *a*, multipliziert mit dem Faktor 1,867 ( $2\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ). Ist auch  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  gebildet worden, so ist der gefundene Kalkgehalt um *B* niedriger, nämlich gleich  $A - B =$  der gefundenen Menge *a'* des gebundenen Kalks in beiden Silikaten. Der Überschuß an CaO im Dicalciumsilikat gegenüber dem  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ -Silikat beträgt gerade  $\frac{1}{3}$  des wirklichen Kalkgehalts im letzteren: *C* =  $3 \cdot B$  ist also der Kalkgehalt im  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  im Gemenge. Die Differenz *D* = *a'* - *C* gibt alsdann den Kalkgehalt im gebildeten Dicalciumsilikat an, also schließlich erhält man *E* =  $1,714 \cdot C$  als Menge von  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , und *F* =  $1,533 \cdot D$  als Menge von  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ , worin die Faktoren  $1,714 = 3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2/3\text{CaO}$  und  $1,533 = 2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2/2\text{CaO}$  gegeben sind. Auf diesem Wege kommt man zu den anschaulichen Zahlenwerten der Tabelle 12.

Tabelle 12

Nr. d. Versuchs	In Soda löslich		In 10 % $\text{Na}_2\text{CO}_3$ lös. Sili- kate	Verhältnis von CaO zu $\text{SiO}_2$ in sodalösl. Silikaten	Molekul.- Verhältnis von CaO zu $\text{SiO}_2$ in sodalösl. Silikaten	Molekular-%		Gewichts-%	
	CaO	$\text{SiO}_2$				%	%	%	%
249	35,16	21,31	56,47	1,65	1,77	46	54	23,8	32,6
244	41,12	25,67	66,79	1,60	1,72	56	44	35,0	31,7
245	43,29	26,29	69,58	1,65	1,76	48	52	29,8	39,7
252	52,34	34,78	87,12	1,52	1,62	76	24	64,7	22,3
272	53,95	35,89	90,81	1,50	1,61	78	22	71,9	18,4

Deutlich erkennt man aus dieser, wie die gebildete Menge an  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  mit höheren Temperaturen zunimmt. Bei genügender Erhitzung auf höhere Temperaturen als  $1200^\circ$  wird man schließlich immer geringere Mengen an Mono- und Dicalciumsilikat bemerken und zu reineren Produkten kommen.

### VII. Vergleich der hydrothermalen und der trockenen Synthese von Kalksilikaten aus dem Gemenge $3\text{CaO}:2\text{SiO}_2$

Nach DYCKERHOFF's Untersuchungen<sup>1)</sup> hatte man allgemein angenommen, daß bei trockener Erhitzung von Gemengen  $3\text{CaO}:2\text{SiO}_2$  die Verbindung  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$  nur in der Nähe des inkongruenten Gleichgewichts mit  $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$  und Schmelzphase bei  $1475^\circ$  entsprechend dem RANKIN'schen Diagramm erhalten werden könne. Nach den vorstehenden Versuchen kann man bei genügend langer Expositionsdauer auch bei  $1200^\circ$  auf hydrothermalen Wege diese Verbindung darstellen. Wir vergleichen im nachstehenden diese Hydrothermalversuche mit trocken erhitzten Produkten, die bei  $1420$  und  $1450^\circ$  lange Zeit erhitzt worden waren. Die fraktionierte Trennung der einzelnen Kalksilikate und die Berechnung war die gleiche wie in den vorangegangenen Abschnitten; die Ergebnisse zeigen die Tabellen 13 und 14.

Tabelle 13

Nr. d. Versuchs	Erhitzungsbedingungen			Gebundene soda- löslich	mono- silikatisch	insgesamt %	$\text{SiO}_2$ %	Unlös. $\text{SiO}_2$ %	Freier $\text{CaO}$ %	Gebund. $\text{CaO}$ %	Molekul.- Verhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2$
	Methode	Temp. $^\circ\text{C}$	Zeit (Std.)								
252	{ Hydrothermal-synthese	1200	6	34,78	6,57	41,35	0	0	58,48	1,51 : 1,00	
272	{ Hydrothermal-synthese	1200	12	35,89	5,09	40,98	0	0	58,70	1,53 : 1,00	
273	{ Trockene Thermal-synthese	1420	6	28,29	13,15	41,44	0	0	58,38	1,52 : 1,00	
275	{ Trockene Thermal-synthese	1450	6	31,29	10,01	41,30	0	0	58,30	1,51 : 1,00	

Man erkennt demnach deutlich, wie die gewöhnliche trockene Erhitzung (Versuch 273 und 275) stets noch dicalciumsilikathaltige Produkte ergab, fast zu gleichen Mengen dieses Silikats mit  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , und sogar noch mit Gehalten an  $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ , während

<sup>1)</sup> W. DYCKERHOFF, Dissertation. Frankfurt a. M. 1925.

Tabelle 14

Nr. d. Vers.	Geb. CaO mono- silikat. %	Geb. CaO soda- löslich %	Verhältnis d. gebund. CaO : SiO <sub>2</sub> %	Molekul.- Verhältnis d. gebund. CaO : SiO <sub>2</sub> (m)	Molekular- Proportionen	Gewichts-%			
					3 CaO · 2 SiO <sub>2</sub> %	2 CaO · SiO <sub>2</sub> %	CaO · SiO <sub>2</sub> %	3 CaO · 2 SiO <sub>2</sub> %	2 CaO · SiO <sub>2</sub> %
252	6,14	52,34	1,52	1,62	76	24	12,7	64,7	22,3
272	4,75	53,95	1,50	1,61	78	22	9,8	71,9	18,4
273	12,28	46,10	1,67	1,79	42	58	25,4	34,6	39,8
275	9,35	49,06	1,57	1,68	64	36	19,4	48,1	32,2

auf hydrothermalem Wege reichere Produkte an 3:2-Silikat gefunden sind. Die Hydrothermalsynthese ist also erheblich günstiger, um 3:2-Silikat in reinem Zustand darzustellen, zumal die Expositionstemperaturen 250—300° niedriger als bei der trockenen Synthese gewählt werden können.

### VIII. Hydrothermale Synthese von Dicalciumsilikat aus Gemenge 2CaO:SiO<sub>2</sub>

Auch das Gemenge 2:1 ist im Lauf der vorliegenden Untersuchungen wiederholt geprüft worden; dennoch schien dem Verfasser notwendig, Versuche bei höherer Temperatur und längerer Expositionsdauer anzusetzen und mittels der fraktionierten Trennungsmethode die Produkte zu kennzeichnen. Tabelle 15 gibt zunächst die Ergebnisse der Erhitzungsversuche in der üblichen Form wieder.

Tabelle 15

Nr. d. Vers.	Erhitzungsbedingungen		Unlöslicher Rückstand in Soda- löslich %	Gebundene SiO <sub>2</sub> mono- silik. %	ins- ges. %	Gesamte SiO <sub>2</sub> %	Freier CaO %	Gesamter CaO %	Gebund. CaO %	Summe d. gebund. CaO + SiO <sub>2</sub> %	Molekul.- Verhältnis CaO : SiO <sub>2</sub>
	Temp. ° C	Zeit (Std.)									
295	800	6	10,71	21,63	2,51	24,14	34,85	29,04	65,05	36,01	60,15      1,60 : 1,00
293	900	6	2,37	28,23	4,41	32,64	35,01	15,08	64,85	49,77	83,41      1,63 : 1,00
294	1000	6	0,25	30,14	4,39	34,53	34,78	8,22	65,04	56,82	91,35      1,76 : 1,00
266	1100	6	0	31,78	3,19	34,97	34,97	4,82	64,92	60,10	95,07      1,84 : 1,00
267	1200	6	0	33,80	1,03	34,83	34,83	2,08	65,06	62,98	97,81      1,94 : 1,00

Bei 800° war die Kalksilikatbildung noch gering, schritt aber dann mit steigender Temperatur rasch fort. Stets fand sich noch monosilikatisch gebundene Kieselsäure auch in den auf 1100—1200° erhitzten Produkten (Versuch Nr. 266 und 267), aber das Molekularverhältnis strebt deutlich dem Wert 2:1 zu. Dies tritt noch deutlicher hervor in Tabelle 16.

Tabelle 16

Nr. d. Versuchs	Gebund. CaO in			Zum Vergleich:			Calciumsilikate			Zum Vergleich:		
	(1) CaO· SiO <sub>2</sub> %	(2) 3 CaO· 2 SiO <sub>2</sub> %	(3) 2 CaO· SiO <sub>2</sub> %	gef.	(1)+(2) ber.	(1)+(3) ber.	CaO·SiO <sub>2</sub> %	3 CaO· 2 SiO <sub>2</sub> %	2 CaO· SiO <sub>2</sub> %	gef.	(1)+(2) ber.	(1)+(3) ber.
295	2,34	30,28	40,38	36,0	32,6	42,7	4,85	51,91	62,02	60,2	56,8	66,9
293	4,12	39,11	52,70	49,8	43,2	56,8	8,53	67,34	80,93	82,4	75,9	89,5
294	4,10	42,20	56,27	56,8	46,3	60,4	8,49	72,34	86,41	91,4	80,8	94,9
266	2,98	44,49	59,33	60,1	47,5	62,3	6,17	76,27	91,11	95,1	82,4	97,3
267	0,96	47,32	63,11	63,0	48,3	64,1	1,99	81,12	96,71	97,8	83,1	98,9

Hier erkennt man sogleich, wie stark der Gehalt an Monocalciumsilikat mit steigender Temperatur abnimmt; zugleich erkennt man, wie immer stärker die in Sodalösung zersetzbaren Kalksilikate sich an Dicalciumsilikat anreichern müssen, bis dieses bei höheren Temperaturen ausgesprochen vorherrscht, vgl. Tabelle 17.

Tabelle 17

Nr. d. Versuchs	In Soda löslich	In 10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung lösliche Silikate	Verhältnis des geb. CaO zu SiO <sub>2</sub> (a)	Molekular-Verhält- nis d. geb. CaO zu SiO <sub>2</sub> (a)	Molekular- Verhältnis 3 CaO· 2 SiO <sub>2</sub> (m)	Molekular- Verhältnis der Silikate, löslich in 10% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - Lösung	Gew.-%			insgesamt %	
	gebundener CaO %						CaO·SiO <sub>2</sub> %	3 CaO·2 SiO <sub>2</sub> %	2 CaO·SiO <sub>2</sub> %		
295	33,67	21,63	55,30	1,56	1,67	67	33	4,9	34,5	20,8	60,2
293	45,65	28,23	73,85	1,62	1,73	54	46	8,5	36,3	37,6	82,4
294	52,72	30,14	82,86	1,75	1,87	25	75	8,5	18,4	64,5	91,3
266	57,12	31,78	89,00	1,80	1,93	15	85	6,2	11,4	77,4	95,0
267	62,02	33,80	95,82	1,84	1,97	7	93	2,0	5,6	90,1	97,7

Hier ist sofort zu übersehen, wie Monocalciumsilikat und 3CaO·2SiO<sub>2</sub> mit steigender Temperatur immer mehr zurücktreten, Dicalciumsilikat überwiegt. Bei hydrothermaler Exposition auf 1250 bis 1300° während genügend langer Zeit wird man schließlich zum reinen Dicalciumsilikat gelangen können.

#### IX. Vergleich der hydrothermal gewonnenen Produkte mit Gemengen bei trockener Erhitzung

Tabelle 18 zeigt analog zu den früher gegebenen Zahlenwerten übersichtlich die Ergebnisse vergleichender Versuche an trockenen und hydrothermalen Expositionen auf 1100—1200°.

Tabelle 18

Nr. d. Versuchs	Mischungsverhältnis	Erhitzungsbedingungen		Freier CaO %	Freie SiO <sub>2</sub> %	CaO. SiO <sub>2</sub>	Calciumsilikate			ins- gesamt %
		Temp. ° C	Zeit Std.				3CaO. 2SiO <sub>3</sub>	2CaO. SiO <sub>2</sub>		
207	CaO:SiO <sub>2</sub> (1:1)	1100	3	0	3,8	74,8	21,3	0,1	96,2	
210	CaO:SiO <sub>2</sub> (1:1)	1100	5	0	2,9	81,5	15,6	0	97,1	
243	1,25CaO:SiO <sub>2</sub> (1,25:1)	1100	6	0,2	1,4	57,6	16,1	24,7	98,4	
251	1,25CaO:SiO <sub>2</sub> (1,25:1)	1200	6	0	0	60,0	17,2	22,6	99,8	
245	1,5CaO:SiO <sub>2</sub> (1,5:1)	1100	6	0,4	0,4	29,5	29,8	39,7	99,0	
252	1,5CaO:SiO <sub>2</sub> (1,5:1)	1200	6	0	0	12,7	64,7	22,3	99,7	
272	1,5CaO:SiO <sub>2</sub> (1,5:1)	1200	12	0	0	9,8	71,9	18,3	100,0	
247	1,75CaO:SiO <sub>2</sub> (1,75:1)	1100	6	2,0	0,2	20,3	8,2	69,0	97,5	
255	1,75CaO:SiO <sub>2</sub> (1,75:1)	1200	6	0	0	12,8	14,9	72,1	99,8	
266	2CaO:SiO <sub>2</sub> (2:1)	1100	6	4,8	0	6,2	11,4	77,4	95,0	
267	2CaO:SiO <sub>2</sub> (2:1)	1200	6	2,1	0	2,0	5,6	90,1	97,7	

Aus diesen Zahlen erkennt man, daß Monocalciumsilikat am vorteilhaftesten nur aus Gemenge 1:1 erhalten werden kann, Dicalciumsilikat aus Gemengen 2:1 und solchen etwas höheren Kalkgehaltes (2,0 + x):1. Das Silikat 3CaO·2SiO<sub>2</sub> ist in reinem Zustand nur sehr schwer zu erhalten, fast stets nur gemengt mit den beiden anderen Silikaten; nur bei 1250° oder höher wird ein Gemenge 3:2 einigermaßen reine Kristallart 3CaO·2SiO<sub>2</sub> liefern können.

#### X. Über die Calciumsilikathhydrate als Produkte der Drucksynthesen

In den Abschnitten der ersten Mitteilung, die sich besonders auf die Hydrothermalsynthesen hydratisierter Kalksilikate bezogen, wurde eine ganze Reihe solcher Körper als Endprodukte genannt, ohne daß damals schon der Versuch gemacht werden konnte, sie näher zu definieren, und mit anderen Kalksilikathydraten zu vergleichen, wie sie in der Literatur beschrieben sind. Im folgenden soll dies nach Möglichkeit nachgeholt werden.

Viele der früher erwähnten Kalksilikathhydrate enthielten noch freien Kalk und ungebundene Kieselsäure, so daß sie sich zu einer näheren Bestimmung wenig eigneten. Es seien deshalb im folgenden zunächst nur die Produkte mit niedrigsten Gehalten an diesen Verunreinigungen herausgegriffen. Tabelle 19 gibt eine Übersicht ihrer Zusammensetzung, wobei unter „gebundenem Wasser“ die Summe des Wassergehalts der Silikathydrate  $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$  und des Kalkhydrats zu verstehen ist, welches bei der Hydratation freien Kalküberschusses im Autoklavenversuch entstand. Multipliziert man

Tabelle 19

Nr. d. Vers.	Mischungsverhältnis	Erhitzungsbedingungen			CaO		SiO <sub>2</sub>		Gesamter geb. H <sub>2</sub> O	Molekular-Verhältnis
		Druck kg/cm <sup>2</sup>	Temp. °C	Zeit (Tage)	frei %	gebund. %	frei %	gebund. %		
6	CaO:SiO <sub>2</sub> (1:1)	10	180—182	6	0,13	43,11	5,03	46,09	3,81	1,01 : 1,00
21	CaO:SiO <sub>2</sub> (1:1)	10	180—182	1+2+3	0,23	44,45	4,89	46,25	3,92	1,03 : 1,00
12	CaO:SiO <sub>2</sub> (1:1)	15	200—202	6	0,11	45,62	6,47	44,90	3,83	1,09 : 1,00
17	3CaO:2 SiO <sub>2</sub> (3:2)	5	152—154	6	4,87	36,77	4,25	23,82	30,06	3,31 : 2,00
5	3CaO:2 SiO <sub>2</sub> (3:2)	10	180—182	6	8,05	46,49	2,61	36,34	6,69	2,76 : 2,00
11	3CaO:2 SiO <sub>2</sub> (3:2)	15	200—202	6	6,06	45,66	2,13	38,30	6,56	2,62 : 2,00
16	2CaO:SiO <sub>2</sub> (2:1)	5	152—154	6	14,05	28,92	2,57	19,18	29,38	3,14 : 2,00
4	2CaO:SiO <sub>2</sub> (2:1)	10	180—182	6	12,09	48,80	0,55	31,41	8,68	3,33 : 2,00
10	2CaO:SiO <sub>2</sub> (2:1)	15	200—202	6	14,21	46,91	0,92	32,48	9,11	3,09 : 2,00
36	3CaO:SiO <sub>2</sub> (3:1)	5	152—154	6	41,20	20,58	6,64	14,47	17,27	3,02 : 2,00
39	3CaO:SiO <sub>2</sub> (3:1)	10	180—182	6	20,09	44,16	0,19	23,85	13,18	2,03 : 1,00
37	5CaO:SiO <sub>2</sub> (5:1)	5	152—154	6	50,42	16,32	2,74	11,21	15,33	3,12 : 2,00
38	5CaO:SiO <sub>2</sub> (5:1)	10	180—182	2	46,32	21,22	0	14,18	18,21	3,21 : 2,00
40	5CaO:SiO <sub>2</sub> (5:1)	10	180—182	6	37,39	29,56	0	15,55	17,09	2,04 : 1,00

den Gehalt an freiem Kalk im Produkt mit dem Faktor 0,321 (H<sub>2</sub>O/CaO), so erhält man die Wassermenge, die an Kalkhydrat gebunden ist; aus der Differenz der Gesamtmenge des Wassers und dieses Hydratwassers ergibt sich also die im Kalksilikathydrat gebundene Wassermenge. Die Summe der gebundenen Kieselsäure, des gebundenen Kalks und des gebundenen Silikatwassers ergibt die Gesamtmenge der Kalksilikhydrate. Aus den molekularen Verhältniszahlen dieser drei Komponenten und den rationellen Formeln  $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot z\text{H}_2\text{O}$  für diese berechnen sich die wirklichen Formeln, wenn man  $y = 1$  setzt. Bei den Versuchen Nr. 36—38 der Tabelle 19 liegen die Gehalte an freiem Kalk zu hoch, um die Berechnung der Kalksilikhydrate aussichtsreich erscheinen zu lassen. Für die anderen Produkte ergaben sich die in Tabelle 20 zusammengestellten Zahlenwerte. Allem Anschein nach sind die Produkte von Versuch Nr. 5 und 11 Gemenge von Hydrosilikaten der Zusammensetzung CaO·SiO<sub>2</sub>·0,25H<sub>2</sub>O und 3CaO·2SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, bei fast mittleren Werten der Molekularverhältnisse für beide Silikathhydrate. Dies stimmt gut überein mit den Erhitzungsbedingungen und den Verhältnissen der Gemenge nach Tabelle 19, nämlich einmal geringer Kalkgehalt der Mischung 1:1, erhitzt auf 180—200° (Nr. 6, 12 und 21) bildet das Hydrat CaO·SiO<sub>2</sub>·0,25H<sub>2</sub>O mit niedrigem Kalk- und Wassergehalt. Andererseits ergibt das Gemenge 2:1, bei gleichen Erhitzungsbedingungen (Nr. 4 und 10) 3CaO·2SiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O mit etwas erhöhtem Kalk- und Wassergehalt. Das Gemenge 3:2, bei gleichen Bedingungen exponiert (Nr. 5

und 11) gibt gemischte Produkte dieser beiden Kalksilikathhydrate. Wenn die beiden letztgenannten Gemenge nur auf 152—154° (5 kg/cm<sup>2</sup>) exponiert werden (Nr. 16 und 17), ergaben sie noch ein höher hydratisiertes intermediäres Silikat  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , welches wesentlich wasserreicher ist.

Tabelle 20

Nr. d. Vers.	Ge-	Ge-	Ge-	Menge der	Molekularverhältnis			Rationelle Formel $x\text{CaO}\cdot y\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	bund. CaO %	bund. SiO <sub>2</sub> %	bund. H <sub>2</sub> O %	Calcium- hydrosilikate %	CaO %	SiO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	
6	43,11	46,09	3,77	93,67	1,01	1,00	0,273	a) $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ oder $4\text{CaO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$
21	44,45	46,25	3,83	95,43	1,03	1,00	0,276	a) $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ oder $4\text{CaO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$
12	45,62	44,90	3,79	94,71	1,09	1,00	0,281	a) $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$ oder $4\text{CaO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$
17	36,77	23,82	28,50	89,09	3,31	2,00	7,98	b) $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
5	46,49	36,34	4,11	86,94	2,76	2,00	0,76	—
11	45,66	38,30	4,12	88,08	2,62	2,00	0,72	—
16	28,92	19,78	24,87	73,57	3,13	2,00	8,36	b) $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
4	48,80	31,41	4,80	85,01	3,33	2,00	1,02	c) $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$
10	46,91	32,48	4,55	83,94	3,09	2,00	0,93	c) $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$
39	45,16	23,85	6,74	75,45	2,03	1,00	0,95	d) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$
49	29,56	15,55	5,09	50,20	2,04	1,00	1,09	d) $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$

Die sehr kalkreichen Gemenge 5:1 und 3:1 ergaben ein weiteres Hydrosilikat  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$  (Versuch Nr. 39 und 40), welches in der Formel mit dem Hillebrandit übereinstimmt, der auch als hydrothermales Produkt bereits beschrieben wurde (M. SCHLAEPFER und P. NIGGLI.<sup>1)</sup>

#### XI. Vergleichende Charakteristik der erhaltenen Hydrosilikate

Eine größere Zahl von Kalksilikathydraten ist bereits in der mineralogischen Literatur und als synthetische Produkte beschrieben.<sup>2)</sup> In der Tabelle 21 sind einige der vom Verfasser erhaltenen Kalksilikathhydrate mit solchen der Literatur verglichen; ihre Formeln und theoretische Zusammensetzung sind oft an verschiedenen Stellen verschieden angeführt, besonders bei Xonolith, Centralassit, Okenit u. a.

Die Produkte a, b, c, d der Tabelle 20 wurden auch mikroskopisch nach der Einbettungsmethode untersucht und mit den optischen

<sup>1)</sup> M. SCHLAEPFER u. P. NIGGLI, Z. anorg. Chem. 87 (1914), 52; vgl. C. DOELTER, Handb. d. Mineralchem., Bd. II, 1 (1914), 461; V. A. VIGFUSSON, Amer. Journ. of Sci. (5) 21 (1931), 67.

<sup>2)</sup> Vgl. C. DOELTER, l. e., VIGFUSSON, l. e.; J. PARR u. F. E. WRIGHT, Mineral. Mag. 20 (1925), Nr. 108, S. 277; T. THORVALDSON u. G. S. SHELTON, Canad. Journ. of Res. 1 (1929), 148, usw.

Tabelle 21  
Vergleichende Übersicht der Calciumhydrosilikate

	(1) (C. DOELTER)	(2) (V. (A. VIGFUSSON))	(3) (SH. NAGAI)	Zusammensetz. CaO % / SiO <sub>2</sub> % / H <sub>2</sub> O % /
Hillebrandit . .	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	59,0 31,6 9,4
Foshagtit . .		$5\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		54,4 35,0 10,5
Afwillit . .		$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	54,9 39,2 5,9
Xonotlit . .	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{O} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$		$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	49,1 35,1 15,8
Riversideit . .		$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$	38,9 27,8 33,3
Crestomoreit . .		$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		46,5 49,8 3,7
Plumbierit . .	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$		46,8 50,2 3,0
Tobermorit . .	$4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			44,8 48,0 7,2
Gryrolit . .	$2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		39,2 41,9 18,9
Centrallasit . .	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	$4\text{CaO} \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		36,8 39,5 23,7
Okenit . .	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$		37,6 50,3 12,1
				34,1 54,9 11,0
				30,5 57,2 12,3
				27,6 59,1 13,3
				26,4 56,6 17,6

Daten der Literatur näher bestimmt, einige auch mit der röntgenographischen Methode charakterisiert. Auf diese Weise gelang es, folgende Angaben über die Produkte aus Tabelle 20 zu machen:

- a) (Versuch 6, 21, 12) besteht hauptsächlich aus Xonotlit mit geringen Beimengungen von Afwillit.
- b) (Versuch 17) besteht hauptsächlich aus Afwillit.
- c) (Versuch 4 und 10) enthält ein feinnadelig kristallisiertes, leider nicht näher zu bestimmendes neues Kalksilikathhydrat neben viel Afwillit.
- d) (Versuch 39 und 40) führt Hillebrandit neben etwas Afwillit.

Afwillit und andere Kalksilikathhydrate mit  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 3:2$  sind demnach die Hauptprodukte der Hydrothermalsynthese unter Wasserdampfdruck aus verschiedenen Gemengen von  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$ .

#### Zusammenfassung

1. Hydrothermalversuche an Gemengen aus Calciumcarbonat und Kieselsäure entsprachen in ihren Ergebnissen sehr nahe denen an Gemengen aus  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$ ; nur wird bei niedrigeren Temperaturen etwas weniger Silikat gebildet als im oxydischen Gemenge.
2. Die Gemenge 3:2 und 1:1 wurden bei 800—900° längere Zeit exponiert. Im Gemenge 1:1 bilden sich zuerst Dicalcium- und 3:2-Silikat, die aber mit andauernder Erhitzung immer mehr gegenüber

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  zurücktreten. Die Gemenge 3:2 und 2:1 liefern merkliche Mengen von Monosilikat nur bei niedrigen Temperaturen; bei  $90^{\circ}$  und darüber bilden sich schnell die basischen Kalksilikate.

3. Monocalciumsilikat erwies sich als relativ schwer zersetzblich in 10%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gegenüber den Silikaten 3:2 und 2:1. Auf diese Weise kann man eine fraktionierte Trennung der verschiedenen Kalksilikate voneinander vornehmen. Überdies lässt sich durch Berechnung auch das Mengenverhältnis von 3:2 und 2:1 im sodalöslichen Anteil bestimmen.

4. Alle Produkte der Exposition der Gemenge 1:1, 3:2 oder 2:1 bei  $1200^{\circ}$  sind stark gemischt aus den drei Silikaten; das gleiche gilt auch für die Gemenge 1,25:1 und 1,75:1, für welche durch fraktionierte Trennung auch die Mengenverhältnisse der verschiedenen Kalksilikate bestimmt werden. Mit steigender Temperatur der Exposition steigt in dem ersteren Gemenge der Gehalt an Mono-, im zweiten an Dicalciumsilikat an.

5. Mit Hilfe der fraktionsgetrennten Trennungsmethode wird auch ein Vergleich der hydrothermalsynthetischen Produkte mit denen der trockenen Erhitzung durchgeführt. Die bei  $1100-1200^{\circ}$  bei 6- bis 12 stündiger Erhitzung erhaltenen Hydrothermalprodukte bestehen z. B. aus 10%  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , 70%  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und 20%  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; demgegenüber fanden sich in einem bei  $1420-1450^{\circ}$  erhitzten trockenen Gemenge gleicher Zusammensetzung 3:2 noch 20-25%  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , 35-48%  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und 32-40%  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Die hydrothermale Synthese gestattet also ein weit reineres Präparat von  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  herzustellen, und zwar schon bei Temperaturen, die 250 bis 300° tiefer liegen als bei der trockenen Synthese.

6. Entsprechendes gilt auch bei Gemengen 2:1, 1:1 usw., die jeweils die günstigsten Bedingungen für die Bildung der einzelnen Silikate  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  oder  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  erkennen lassen. Auf jeden Fall wirkt die hydrothermale Erhitzung während längerer Zeit auf  $1200^{\circ}$  oder etwas höher energetischer die Bildung der Silikate fördernd als eine wesentlich höhere Exposition im trockenen Gemenge.

7. Analog wie bei der Berechnung der Zusammensetzung der Kalksilikate im Hydrothermalversuch bei niederen Drucken wurde auch die Zusammensetzung der bei höheren Wasserdampfdrucken gebildeten hydrothermalen Kalksilikathhydrate berechnet. Es ergeben sich charakteristische Formelverhältnisse für die Ausbildung dieser Hydrosilikate bei bestimmten hydrothermalen Bedingungen. Bei den

niedrigsten Drucken und Temperaturen entstehen wasserreiche Verbindungen, unter denen das Hydrat  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot8\text{H}_2\text{O}$  besonders typisch ist; demgegenüber bilden sich bei höheren Drucken und Temperaturen weniger wasserhaltige Hydrate, unter denen z. B.  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,25\text{H}_2\text{O}$  zu nennen sind. Die basischsten Gemenge lassen bei höheren Drucken und Temperaturen die Bildung von  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  erkennen.

8. Der Vergleich der Zusammensetzung der hydrothermal dargestellten Kalksilikathhydrate mit den entsprechenden Mineralien der Natur zeigt, daß mikroskopisch sich eine Identität der Kristallart  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot8\text{H}_2\text{O}$  mit dem Aflatit nachweisen läßt, während die Kristallart  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot0,25\text{H}_2\text{O}$  dem Xonotlit entspricht. Das basische Hydrosilikat  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  zeigt nahe Übereinstimmung mit dem Hillebrandit, während die nadelig kristallisierte Verbindung  $3\text{CaO}\cdot2\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  in der Natur bisher nicht beobachtet wurde.

Zum Schluß wünscht der Verfasser, Herrn Prof. Dr. W. EITEL seinen herzlichen Dank auszusprechen für die freundliche Beratung bei der Durchführung der ganzen Untersuchungsreihen.

**Berlin-Dahlem**, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

**Tokyo**, Institut für Silikatindustrie, Abteilung für Angewandte Chemie, an der Fakultät für Ingenieurwesen, Kaiserliche Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1932.

## Die Vorgänge bei dem Aufblähen von Graphit

Von HEINRICH THIELE

Mit 3 Figuren im Text

Das Aufblähen des Graphits ist bedingt durch eine Besonderheit seiner Struktur und wird daher im Gegensatz zur Quellung<sup>1)</sup> nur bei wenigen Graphitvorkommen bzw. -arten beobachtet. SCHAFHAEUTL<sup>2)</sup> fand, daß mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure befeuchteter Graphit in der Flamme erhitzt sich stark aufbläht und ein mattgraues Aussehen erhält. Nach MARCHAND<sup>3)</sup> bläht sich Graphit auch auf, wenn er mit Schwefelsäure allein befeuchtet und erhitzt wird. GOTTSCHALK<sup>4)</sup> bestätigt im wesentlichen die Beobachtungen. MOISSAN<sup>5)</sup> verwendet an Stelle des Säuregemisches rauchende Salpetersäure.

Einen einfachen Versuch kann man in der Weise anstellen, daß man einige Stücke des leicht zugänglichen Ceylongraphits (im Reagenzglas oder Tiegel) mit etwas rauchender Salpetersäure übergießt, die überschüssige Säure entfernt und das Gefäß mit dem Graphit in der Bunsenflamme erhitzt. Anfangs verdampft unter teilweiser Zersetzung eine große Menge der anhaftenden Säure. Bei einer bestimmten Temperatur (um 160°) tritt dann das Aufblähen als bedeutende Volumvermehrung des Graphits auf. Es bilden sich dabei langgestreckte Formen. Wie stark manche Graphite aufblähen, zeigt folgendes Beispiel: Eine Schuppe Graphit von dem Vorkommen von Ticonderoga (N. Y.) hatte eine Dicke von 0,25 mm bei einem Durchmesser von etwa 4 mm. Nach dem Aufblähen durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure besaß sie eine Länge von 90 mm, während der Durchmesser unverändert (etwa 4 mm) geblieben war. Das Volumen (bzw. die Länge) dieses Graphits nimmt durch das Aufblähen auf etwa das 300-fache zu. Gleichzeitig zeigt

<sup>1)</sup> H. THIELE, Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932), 407.

<sup>2)</sup> SCHAFHAEUTL, Journ. prakt. Chem. **21** (1841) 155; **76** (1859), 300.

<sup>3)</sup> MARCHAND, Journ. prakt. Chem. **35** (1845), 228.

<sup>4)</sup> GOTTSCHALK, Journ. prakt. Chem. **95** (1865), 321.

<sup>5)</sup> MOISSAN, Compt. rend. **120** (1895), 17.

der Versuch, daß das Aufblähen — ebenso wie die Quellung — vorzüglich in einer Richtung und zwar senkrecht zu den Lamellenebenen erfolgt. Das ursprüngliche Tiefschwarz des Graphits ist dann in ein mattes Grau übergegangen. Die entstandenen Formen sind so leicht, daß sie durch einen Hauch fortgeweht werden und auf Wasser schwimmen.

Als Ursachen für die sonderbare Erscheinung des Aufblähens werden physikalische oder chemische Vorgänge angesehen. Es soll entweder ein verdampfbarer Stoff oder durch Oxydation im Inneren des Graphits entstandene Kohlensäure das Auftreiben zu den langgestreckten, leichten Formen bewirken. Beide Erklärungsversuche machen aber nicht verständlich, warum Dampf oder Gas nicht einfach entweichen wie aus anderen Stoffen (wie z. B. Bimsstein oder dergleichen), sondern vom Graphit derart eingeschlossen werden, daß ein Aufblähen zustande kommt. Einerseits finden sich viele verdampfbare Stoffe, die gut adsorbiert werden, andererseits gibt es solche, die den Graphit leicht zu Kohlensäure oxydieren; trotzdem blähen sie aber Graphit nicht auf, vermutlich weil Verdampfbarkeit und Oxydationsvermögen allein nicht genügen, um einen Stoff zum Aufblähen von Graphit geeignet zu machen.

Daß nicht alle Graphite das Aufblähen zeigen, war schon lange bekannt.<sup>1)</sup> LUZI unterscheidet aus diesem Grunde sogenannte echte Graphite und Graphitite.<sup>2)</sup> Nach WEINSCHENK<sup>3)</sup> drückt aber diese Unterteilung keine in der Atomanordnung begründete Verschiedenheit aus, denn er konnte „aus allen die charakteristische Graphitsäure erhalten“. TRENER hält alle Namen außer Graphit für nicht gerechtfertigt<sup>4)</sup> und stützt sich dabei auf die Ergebnisse von Röntgenaufnahmen dieser Stoffe. DEBYE und SCHERRER<sup>5)</sup> haben nämlich nachgewiesen, daß in allen diesen Körpern das Graphitgitter vorliegt. Wie sich nun herausgestellt hat, ist das Aufblähen auch nicht in einer besonderen Atomanordnung des betreffenden Graphits begründet, sondern es ist die Wirkung einer bestimmten Eigenart einer größeren Struktur, der Laminar- bzw. Mizellarstruktur. Es handelt sich mit anderen Worten nicht um die Anordnung der Atome „sondern um die Lage und Gestalt der Lamellen. Davon hängt es ab, ob ein Graphit

<sup>1)</sup> SCHAFHAETL, I. c.

<sup>2)</sup> LUZI, Ber. **24** (1891), II, 4085; **25** (1892), 1378.

<sup>3)</sup> WEINSCHENK, Z. Kristallogr. **28** (1897), 197.

<sup>4)</sup> TRENER, Jahrb. d. k. u. k. geol. Reichsanst. Wien 1906, S. 905.

<sup>5)</sup> DEBYE u. SCHERRER, Phys. Ztschr. **18** (1917), 291.

sich mit den genannten Stoffen aufbläht oder nicht. Wie oben erwähnt wurde, besitzen die Fähigkeit des Aufblähens nur wenige Graphite. Von den zur Untersuchung herangezogenen 24 Proben von natürlichen Vorkommen besaßen nur 8 (vgl. Tabelle) diese Eigenschaft.

Tabelle

Aufblähende	Nichtaufblähende
Ceylon	Altstadt (Mähren)
Hague Lake George (N. Y.)	Böhmen
Pargas (Finnland)	Borrowdale (Cumberland)
Pfitsch (Tirol)	Chandoline (?)
Susik (Steyerman)	Katauga (Nordnigeria)
Ticonderoga (N. Y.)	Kropfmühl (bei Passau)
Wannaque Pompton (N. J.)	Monte Annata (Toscana)
Techn. Flockengraphit (Amerika)	Mühlental (Harz)
	Passau
	Sinatengrün (bei Wunsiedel)
	Sortawala
	Stebnzowes (?)
	Steinbüchl (Bayrischer Wald)
	Undercliff (Neu-England)
	Wunsiedel (Fichtelgebirge)
	Achesongraphit
	Graphit d. Graphitwerke Dohna i. Sa.

Anmerkung: Der aufblähende technische Flockengraphit ist vermutlich amerikanischer Herkunft (natürliches Vorkommen). Ebenso ist der Graphit aus Sachsen ein natürliches Vorkommen. Als einziger „künstlicher“ Graphit ist der „elektrische“ Achesongraphit aufgeführt. Da das Aufblähen quantitative Unterschiede aufweist, finden sich unter den nichtaufblähenden auch solche, die eine kaum merkliche Reaktion geben. Übrigens zeigen alle hier aufgeführten Arten Quellung unter Blaufärbung (z. B. mit rauchender Schwefelsäure).

Die aufblähenden Graphite zeichnen sich schon äußerlich von den nichtaufblähenden aus. Besonders deutlich zeigen die stark aufblähenden Arten also die Vorkommen von Susik, Pfitsch, Ticonderoga u. a. ziemlich vollkommene hexagonale Kristalle mit regelmäßigen Basis- und ausgeprägten Seitenflächen. Alle nicht aufblähenden Arten dagegen sind mehr oder weniger amorph.

Daß eine besondere Eigentümlichkeit der Struktur vorhanden sein muß (wenn ein Graphit zum Aufblähen befähigt sein soll), geht schon daraus hervor, daß nur großflächige Vorkommen wie z. B. Mähren und Undercliff nicht aufblähen, obwohl sie eine ausgeprägte laminaire Struktur besitzen. Weiter können manche Graphite schon durch mechanische Einwirkung — etwa durch Zerkleinern in der Reibschale besser durch Zerreiben mit Quarzsand oder auch durch Pressen — in nicht aufblähende verwandelt werden. Z. B. kann die Struktur

des stark aufblähenden Ceylongraphits durch Pressen unter der hydraulischen Presse so verändert werden, daß er danach nur noch unmerklich aufblätzt. Durch die mechanische Einwirkung wird selbstverständlich die Atomstruktur und ebenso die Lamellarstruktur selbst nicht verändert: So läßt sich der gepreßte (zerdrückte) Graphit wie zuvor in Graphitsäure überführen und ebenso bleibt die Fähigkeit zur Quellung erhalten. Durch die mechanische Einwirkung sind die Lamellen so gegeneinander verschoben worden, daß die Grenzlinien der Flächen nicht mehr aufeinandertreffen.

Die Zahl der bisher bekannten Stoffe, die den Graphit aufzublähen vermögen, ist klein: Ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure, dann rauchende Salpetersäure oder Salpetersäure und Chlorat.<sup>1)</sup> Zu diesen kann nun noch rauchende Schwefelsäure und flüssiges elementares Brom hinzugefügt werden. Die aufblähenden Stoffe sind — wie man erkennt — im wesentlichen die gleichen, welche auch eine Quellung des Graphits bewirken, mit dem Unterschiede, daß das Aufblähen schon mit rauchender Salpetersäure und mit rauchender Schwefelsäure von etwa 5% SO<sub>3</sub> eintritt, während eine merkliche Quellung erst mit wasserfreier Salpetersäure oder rauchender Schwefelsäure von etwa 45% SO<sub>3</sub> stattfindet. Außer den genannten Stoffen hat sich auch wasserfreies Eisenchlorid (FeCl<sub>3</sub> sublimiert) als zum Aufblähen von Graphit geeignet erwiesen. Erhitzt man einen Graphit (vgl. Tabelle!) mit etwas wasserfreiem Eisenchlorid z. B. im Reagenzglas, so blätzt sich der Graphit etwa beim Sublimationspunkt des Eisenchlorids auf. Kristallisiertes Eisenchlorid wirkt ganz schwach. Eisennitrat, Eisenbromid, Aluminiumchlorid usw. sind unwirksam. Eine merkliche Quellung braucht dem Aufblähen nicht voranzugehen.

### Das Aufblähen

kann — da ein Teil der aufblähenden Stoffe starke Oxydationsmittel darstellen — durch eine chemische Reaktion dieser mit dem Kohlenstoff geschehen. MOISSAN<sup>2)</sup> hat nach Oxydationsprodukten wie Kohlendioxyd gesucht und beschreibt einen Versuch, bei welchem er Graphit mit rauchender Salpetersäure in ein evakuiertes Glasgefäß einschmilzt, den Graphit durch Erhitzen aufblähen läßt und die dabei

<sup>1)</sup> Es ist möglich, daß auch mit Kalium (Rb, Cs) ein Aufblähen zu beobachten ist.

<sup>2)</sup> MOISSAN, l. c.

entwickelten Gase analysiert. Er findet nur Kohlendioxyd und Stickstoff. Es wurde eine Reihe ähnlicher Versuche angestellt: Vorher durch häufiges Abrauchen mit Flußsäure und Salzsäure weitgehend gereinigter Graphit (etwa 0,1% Asche) wurde im Vakuum einer Volmerpumpe in dem einen Schenkel eines rechtwinklig gebogenen Rohres (Quarz oder Jenaer Supremaxglas) mehrere Stunden lang ausgeglüht. In dem anderen Schenkel des Rohres befand sich ein kleines, dünnwandiges Gefäß, das mit rauchender Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure, Brom oder Eisenchlorid gasfrei gefüllt war. Nach dem Entgasen des Graphits wurde das rechtwinklige Rohr von der Pumpe abgeschmolzen und durch Zertrümmern des kleinen Gefäßes sein Inhalt zu dem Graphit hinzugefügt. Durch Erhitzen (elektrischer Ofen) dieses Schenkels wurde das Aufblähen bewirkt, während der andere Schenkel in Eis gekühlt war. Nach erfolgtem Aufblähen wurde das Rohr unter Quecksilber oder luftfreier Salzlösung geöffnet, das etwa entstandene Gas in eine kleine Bürette übergeführt und analysiert. 0,5 g eines Graphits ergaben mit rauchender Salpetersäure aufgebläht, etwa 1 cm<sup>3</sup> eines Gases aus 0,6 cm<sup>3</sup> Sauerstoff, 0,3 cm<sup>3</sup> Stickstoff und nur 0,1 cm<sup>3</sup> Kohlensäure. Der Sauerstoff stammt bei diesem Versuch — wie sich ergab — aus der durch die Hitze zum Teil zersetzen rauchenden Salpetersäure. Beim Aufblähen von 5 g desselben Graphits mit (30 g) Brom in derselben Weise wurden 0,4 cm<sup>3</sup> eines Gases erhalten, das fast ausschließlich aus Stickstoff neben ganz geringen Mengen von Sauerstoff, Kohlendioxyd usw. bestand. Um auch das aus dem Graphit beim Erhitzen mit Brom etwa gebildete CBr<sub>4</sub> nachzuweisen, wurde ein anderer Versuch angestellt, bei dem sich 10 g des reinen Graphits in einem Rohr aus Jenaer Glas befanden. An der einen Seite war dieses Rohr an ein Gefäß angeschmolzen, in welchem sich ein dünnwandiges, geschlossenes Röhrchen mit dem Brom befand. An der anderen Seite war ein Kondensationsgefäß und die Vakuumleitung angeschlossen. Nach dem Ausglühen des Graphits im Vakuum wurde von der Pumpe abgeschmolzen und durch Zertrümmern des dünnwandigen Röhrchens und Erwärmen bewirkt, daß das Brom zum Graphit destillierte und ihn völlig benetzte. Danach wurde der Graphit durch Erhitzen des Rohres mit einem außen herumgelegten elektrischen Ofen bei etwa 150° aufgebläht, die entstandenen kondensierbaren Reaktionsprodukte (CBr<sub>4</sub>) wurden im Strom von Bromdampf unter Erhitzen des Graphits in das eisgekühlte Kondensationsgefäß übergetrieben. Nach Be-

endigung des Versuchs wurde das Brom aus dem Kondensationsgefäß allmählich verdampft. Es verblieb nicht der geringste Rückstand. Reaktions- bzw. Oxydationsprodukte waren bei dem Vorgang des Aufblähens mit den verschiedenen Stoffen nur in sehr geringen Mengen nachzuweisen. Diese Oxydationsprodukte müssen als Nebenprodukte angesehen werden, deren Auftreten für den Vorgang des Aufblähens selbst unwichtig ist. Die geringe Angreifbarkeit von Graphit in siedender Schwefelsäure ist schon von MARCHAND<sup>1)</sup> festgestellt worden. Er fand, daß Schwefelsäure über Graphit destilliert werden kann, ohne daß dieser wesentlich an Gewicht abnimmt — im Gegensatz zu amorpher Kohle, die unter diesen Bedingungen stark angegriffen und oxydiert wird. Amorphe Kohlenstoffarten — wie Zuckerkohle — und der eigenartige aus einem Mizellsol von großflächiger Graphitsäure<sup>2)</sup> durch Reduktion erhaltene amorphe Graphit<sup>3)</sup> geben dementsprechend mit den Graphit aufblähenden Stoffen erhitzt reichlich Oxydationsprodukte wie CO, CO<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, CBr<sub>4</sub> usw., aber sie werden nicht aufgebläht. Die Teilchen dieser amorphen Kohlenstoffarten verbrennen in rauchender Salpetersäure erhitzt unter hellem Aufglühen. Aus dem lockeren Bau des amorphen Kohlenstoffs sind die C-Atome durch chemische Einwirkung leichter herauszulösen als aus dem relativ festen Verband in dem Gitter des Graphits. Mit den genannten Stoffen erfolgt beim Graphit im wesentlichen nur eine Auflockerung des Baues: Quellung und Aufblähen.

#### Eigenschaften des aufgeblähten Graphit

Eine mikroskopische Betrachtung von aufgeblähtem Graphit — besonders von Proben der Vorkommen aus Pfitsch, Susik, Ticonderoga usw. — die mit rauchender Schwefelsäure mit geringem Anhydridgehalt aufgebläht wurden, zeigt, daß die merkwürdigen langgestreckten Formen aus nebeneinanderliegenden Taschen bestehen, die das Bild einer Harmonika oder eines Faltschlauchs vermitteln. Fig. 1 und 2 sind Mikrophotographien von solchen Proben von Ticonderographit im schräg auffallenden Licht bei siebenfacher Gesamtvergrößerung. Die Figuren lassen erkennen, daß je zwei (dickere) Graphitlamellen beim Aufblähen an ihren Rändern (Begrenzungen) zusammengeheftet sind zu Formen von Tüten oder Taschen, die aneinander gereiht sind. Schematisch ließen sie sich

<sup>1)</sup> MARCHAND, I. c.

<sup>2)</sup> H. THIELE, Koll.-Ztschr. **56** (1931), 129.

<sup>3)</sup> H. THIELE, Z. anorg. u. allg. Chem. **206** (1932), 407.

so wiedergeben: (000). Grundsätzlich sind sie bei allen aufblähenden Graphiten mit allen aufblähenden Stoffen mehr oder weniger deutlich zu erkennen — am besten, wie erwähnt, beim Aufblähen mit rauchender Schwefelsäure von geringem Anhydidgehalt. Beim vorsichtigen Zerlegen einer solchen „Tasche“ findet man im Innern abgeschlossene, kleinere Hohlräume, deren Wände

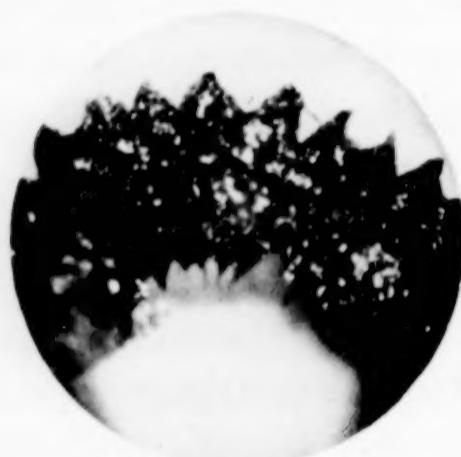


Fig. 1



Fig. 2



Fig. 3

aus glänzenden (dreieckigen) Flächen gebildet werden.<sup>1)</sup> Fig. 3 zeigt eine Aufnahme einer solchen Innenwandung bei auffallendem Licht und siebenfacher Vergrößerung. Die glänzenden Flächen sind ebenfalls am größten bei Graphit, der mit rauchender Schwefelsäure mit niedrigem Anhydridgehalt aufgebläht worden ist. Die Wände bestehen noch aus einer großen Zahl von Einzellamellen, denn sie quellen noch und zeigen dabei die Blaufärbung. Daß die beim Aufblähen mit dieser rauchenden Schwefelsäure auftretenden Formen so wohl ausgebildet sind, scheint darin seine Ursache zu haben, daß die Schwefelsäure beim einmaligen Behandeln nur unvollkommen aufbläht. Wenn man das Anfeuchten mit Säure und

<sup>1)</sup> Vgl. LUZI, I. c.

Erhitzen wiederholt, oder aber mit der stärker wirkenden rauchenden Schwefelsäure mit höherem Anhydridgehalt oder aber mit rauchender Salpetersäure erhitzt, dann werden die Formen zwar noch etwas länger, aber die Struktur dafür immer undeutlicher. Bei häufiger Wiederholung sind zuletzt nur noch Formen mit ganz kleinen Flächen vorhanden. Fast alle Flächen liegen dann nebeneinander statt aufeinander wie ursprünglich im Graphit. Drückt man aufgeblähten Graphit unter einer Flüssigkeit zusammen, so entweicht, nachdem ein kleiner Widerstand überwunden ist, das in den Taschen eingeschlossene Gas in kleinen Bläschen. Evakuiert man ein Gefäß mit aufgeblähtem Graphit — etwa an der Wasserstrahlpumpe — so dehnen sich die langen Formen zu noch größerer Länge aus. Wenn zugleich etwas Flüssigkeit im Glase ist, kann man während des Auspumpens Gas heraustreten und in Bläschen durch die Flüssigkeit perlen sehen. Läßt man in ein luftleeres Gefäß, in dem sich etwas aufgeblähter Graphit befindet, Luft einströmen, dann nimmt die Länge der Formen bedeutend ab, so daß der Graphit bei gewöhnlichem Atmosphärendruck eine weit geringere Länge besitzt als zuvor. Durch Wiederholen von Auspumpen und Luteinlassen können die langgestreckten Formen auf ein bestimmtes kleinstes Volumen (bzw. Länge) verkleinert werden. Vermutlich wirken die aneinanderliegenden Lamellen wie Ventilkappen, die wohl Gas heraus- aber nicht hereinlassen. Betrachtet man Proben von Graphit nach dem (wiederholten) Evakuieren unter dem Mikroskop, so findet man, daß die Formen hierdurch zu flachen, am Rande aufgerissenen Taschen verdrückt worden sind. Durch Erhöhen des Druckes — etwa durch Luteinblasen — nimmt die Länge der geblähten Graphitformen ab.

Erhitzt man den aufgeblähten Graphit, so dehnt er sich gleichfalls aus. Nähert man ihm z. B. einen glühenden Glasstab, so biegt sich die langgestreckte Form von diesem weg. Beim Abkühlenlassen oder Entfernen des Stabes zieht er sich wieder zusammen usw.

Auch bei intensiver Beleuchtung — etwa mit dem Kondensor des Mikroskops — wird diese Bewegung wahrgenommen. Blendet man das Licht etwas ab, tritt Zusammenziehung ein. Dies Verhalten zeigt ebenso wie das mikroskopische Bild, daß das Innere in kleinere Räume abgetrennt ist. Legt man an die Enden von geblähtem Graphit eine Spannung, so daß ein elektrischer Strom hindurchfließt, dann dehnt sich die Harmonika durch die Stromwärme aus, zieht sich beim Öffnen des Stromkreises wieder zusammen usw.

Alle diese Eigenschaften zeigen, daß in den Hohlräumen im Innern des aufgeblähten Graphit Gase eingeschlossen sind. Diese im Innern befindlichen Gase können aber zum Teil durch die Wände diffundieren, wie der folgende Versuch zeigt: Leitet man über aufgeblähten Graphit (z. B. mit rauchender  $\text{HNO}_3$  geblähten Graphit aus Ticonderoga) in einem Rohr Wasserstoff, so dehnt er sich etwas aus. Leitet man danach wieder Luft darüber, so zieht er sich wieder zusammen usw. Wasserstoff kann also durch die Wände in das Innere des aufgeblähten Graphits diffundieren.

Die beschriebenen Eigenschaften des aufgeblähten Graphits gehen verloren, wenn man den Graphit stark glüht. Ebenso zeigt natürlich beim Aufblähen zu stark geglühter Graphit diese Erscheinungen von vornherein nicht oder nur schwächer. Geglühter Graphit zeigt unter dem Mikroskop am Rande durch Oxydation zerstörte Lamellen. Bei solchen Proben wie auch bei den unter geringen Druck behandelten steht das Innere mit der Außenluft in unmittelbarer Verbindung.

Das im Innern des aufgeblähten Graphits enthaltene Gas wurde aus verschiedenen Graphiten, die mit verschiedenen Stoffen aufgebläht worden waren, herausgepreßt, aufgefangen und analysiert. Mit Ausnahme des Gases aus mit Salpetersäure geblähten Graphit bestand es im wesentlichen aus Luft. Mit Salpetersäure geblähter Graphit enthält mehr Sauerstoff, weil bei der Temperatur des Aufblähens die rauchende Salpetersäure schon merklich zersetzt wird. Der Graphit schließt also beim Aufblähen die ihn gerade umgebenden Gase ein. Man kann Graphit in einer Atmosphäre von Stickstoff oder Sauerstoff aufblähen (etwa im Rosetiegel) — allerdings darf man dann nicht Salpetersäure verwenden — und findet diese Gase im aufgeblähten Graphit wieder. Die Art des beim Aufblähen eingeschlossenen Gases ist also ohne Bedeutung.

An Einzelheiten sei noch erwähnt, daß man Graphit nur einmal aufblähen kann. Da der aufgeblähte Graphit allein durch Erwärmung ausgedehnt wird, kann es den Anschein erwecken, als ob sich das Aufblähen wiederholen ließe. Das ist aber nicht der Fall, wenn der Graphit mit einer genügenden Menge rauchender Salpetersäure befeuchtet und erhitzt wird. Rauchende Salpetersäure bläht Graphit am stärksten auf. Mit rauchender Schwefelsäure oder Brom oder Eisenchlorid aufgeblähter Graphit läßt sich durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure nochmals (auf etwa das Doppelte) auftreiben — damit ist die Grenze erreicht. Weiteres Erhitzen mit

Salpetersäure hat nur die Wirkung, daß die Struktur immer undeutlicher wird, weil die Flächen miteinander verfilzen. Häufig mit Salpetersäure befeuchtete und erhitzte Proben erhalten ein immer mehr stumpfes mattgraues Aussehen: Die Flächen werden immer kleiner. Und da die feinere Zerteilung im aufgeblähten Graphit eine größere Oberfläche bietet, wird immer mehr Kohlenstoff oxydiert. Schwächer als rauchende Salpetersäure bläht rauchende Schwefelsäure und auch Eisenchlorid. Brom bläht einige Graphite nur sehr wenig auf. Bei nicht zu heftigem Zusammendrücken von aufgeblähtem Graphit bemerkt man eine gewisse Elastizität der Formen — verursacht durch das zusammengedrückte eingeschlossene Gas. Bei stärkerem Druck platzen die Taschen auf und das Gas entweicht. Die in den Hohlräumen eingeschlossenen blähenden Stoffe ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Br,  $\text{FeCl}_3$ ) sind naturgemäß durch Auskochen oder dergl. kaum zu entfernen. Manche Graphite — auch solche, die nach dem Aufblähen zusammengepreßt wurden — zerfallen schon in kleinere Teilchen, wenn man sie mit rauchender Salpetersäure, Schwefelsäure und Brom übergießt, besonders beim Erwärmen.

Eine gewisse Reversibilität des Aufblähens zeigen Graphite, die bei nicht zu hoher Temperatur<sup>1)</sup> mit Brom aufgebläht wurden. Stellt man das beim Erhitzen (Aufblähen) mit Brom eingenommene Volumen des Graphits fest, indem man an der betreffenden Stelle am Glase außen eine Marke anbringt, und läßt abkühlen, so nimmt das Volumen wie bei allen anderen Proben allmählich mit sinkender Temperatur ab. Bewahrt man diese Probe eine Zeitlang im Reagenzglase oder dergl. auf und erhitzt dann wieder, so dehnt sich nun der Graphit nicht auf das vorige Volumen aus, sondern auf ein geringeres. Um ein Beispiel zu nennen: 0,5 g eines gereinigten Schuppengraphits (Amerika) blähten mit Brom erhitzt auf ein Volumen von  $10 \text{ cm}^3$  auf. Nach 2 Wochen Aufbewahrung erhitzt, nur noch auf  $8 \text{ cm}^3$ , nach einer weiteren Woche nur noch auf  $7 \text{ cm}^3$  und nach genügend langer Zeit nahm das Volumen beim Erhitzen überhaupt nur noch unmerklich zu. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß das niedrig siedende Brom allmählich von dem Graphit verdampft, während die Lamellen des aufgeblähten Graphits mit der Zeit wieder ihre alte Lage zueinander einnehmen. Sobald man von neuem Brom zu diesem Graphit hinzufügt und erhitzt, wird er wieder auf das beim ersten Blähen erreichte Volumen — im angeführten Beispiel auf  $10 \text{ cm}^3$  — aufgebläht. Im zugeschmolzenen Glas aufbewahrter mit

<sup>1)</sup> Vgl. S. 348.

Brom geblähter Graphit zeigt diese Eigenschaft nicht oder nur in geringerem Maße. Ebenso wurde sie nicht beobachtet bei Graphit, der mit rauchender Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure oder Eisenchlorid aufgebläht worden war.

Preßt man aufgeblähten Graphit — in der Reibschale oder unter der hydraulischen Presse — vorsichtig zusammen, so erhält man wieder flache, glänzende, tiefschwarze Stücke, die fast dem ursprünglichen Graphit gleichen. Diesen zusammengepreßten Graphit kann man wieder aufblähen. Aufblähen und Zusammenpressen läßt sich auch einige Male wiederholen, aber mit jedem Mal wird das beim Aufblähen erreichte Volumen kleiner und die Formen undeutlicher (mehr amorph). Es ist eben nicht möglich, auch beim vorsichtigen Zusammenpressen die Lamellen wieder vollkommen in ihre alte Lage zueinander zu bringen. Daher besteht hier nur eine begrenzte Reversibilität.

Eine Erklärung der Vorgänge beim Aufblähen wird folgendes berücksichtigen: Nur eine kleine Zahl von Stoffen vermag den Graphit aufzublähen, nämlich eine Reihe von oxydierenden Stoffen wie rauchende Salpetersäure, rauchende Schwefelsäure, Brom — also im wesentlichen die gleichen<sup>1)</sup>, die auch eine Quellung des Graphits hervorrufen. Außerdem wirkt auch wasserfreies Eisenchlorid aufblähend ( $\text{FeCl}_3$  ist hexagonal und kann vielleicht C-Atome im Graphit vertreten). Wohl mit Ausnahme des Eisenchlorids werden die aufblähenden Stoffe in spezifisch chemischer Eigenart gebunden.

Graphit besteht nun aus zahlreichen, dünnen Lamellen (Mizellen). Bei den für die Bindung, z. B. des Broms wirksamen Valenzresten, ist zu unterscheiden zwischen solchen, die von am Rande der Flächen befindlichen C-Atomen ausgehen, und solchen, die von den C-Atomen im Innern der Flächen ausgehen. Durch die laminare Struktur<sup>2)</sup> des Graphits wird also bedingt, daß die quellenden und aufblähenden Stoffe wie auch das Brom an verschiedenen Stellen des Graphits

<sup>1)</sup> Vgl. S. 343.

Anmerkung: Einige Zeolithe zeigen beim bloßen Erhitzen (unter Wasserabgabe) gleichfalls eine Volumzunahme. Äußerlich mag es scheinen, als ob dieser Vorgang mit dem Aufblähen des Graphits verwandt ist. Es handelt sich aber dabei um eine Aufweitung des Gitters, die in gewissem Sinne noch eher der Quellung von Graphit vergleichbar ist.

<sup>2)</sup> Vgl. auch OSTWALD, Koll.-Ztschr. 55 (1931), 257.

verschieden fest gebunden werden. Vermutlich werden sie von den besonderen Kräften am Rande der Lamellen fester gehalten als von den schwächeren Kräften (schwache vierte Valenz des C-Atoms im Graphit) im Innern der Flächen. Erhitzt man nun z. B. mit Brom beladenen Graphit, so werden die loser gebundenen Br-Atome im Innern leichter verdampfen können als die an den Rändern befindlichen. Es scheint, als ob die Br-Atome von den Randstellen sogar erst dann fortgehen, wenn an Stelle der C-Br-Bindung eine andere, etwa die C-C-Bindung gebildet wird. Die C-Atome am Rande der einen Ebene werden so mit den C-Atomen der nächsten, anliegenden Ebene verbunden. Je zwei aufeinanderliegende Lamellen werden dadurch an ihren Rändern vereinigt zu den im Mikroskop sichtbaren Formen von Taschen. Das Aufblähen der Formen zu einer „Harmonika“ wird entweder durch eingeschlossenes beim Erhitzen ausgedehntes Gas oder Dampf hervorgerufen oder aber durch eine Neigung der an ihren Rändern zusammengehafteten Lamellen, sich aneinander zu legen und in eine Flächenebene einzustellen.

Das Aufblähen ist ein Ausdruck einer besonderen Eigentümlichkeit der Struktur einiger Graphite. Für das Zustandekommen der Quellung genügt es, wenn der Aufbau des betreffenden Graphits es erlaubt, daß das Quellungsmittel zwischen die Ebenen eindringen kann. Für das Zustandekommen des Aufblähens muß außerdem noch eine andere Bedingung erfüllt sein: Die Lamellen müssen gleichgestaltete Flächen haben, die derart geordnet aufeinandergeschichtet sind, daß ihre Begrenzungen aufeinanderfallen bzw. miteinander abschneiden. Nur eine kleine Zahl von Graphiten — sowohl aus natürlichen Vorkommen wie auch künstliche Arten — erfüllt beide Voraussetzungen. Dies sind die besonders gut kristallinen Vorkommen und Arten. Die blättrigen und die amorphen zeigen nur Quellung. Die echten Graphite von Luzi, die das Aufblähen zeigen, sind also solche mit gleichgestalteten, geordnet aufgeschichteten Lamellen, während die sogenannten Graphitite solche mit nur mehr oder weniger ausgeprägter laminarer Struktur sind.

### Zusammenfassung

- Alle Graphite besitzen die gleiche Atomstruktur, sie lassen sich in Graphitsäure überführen, geben die Röntgeninterferenzen des Graphitgitters usw. Die meisten zeigen auch die Quellung, d. h. sie besitzen laminare Struktur. Nur wenige sind auch auf-

zublähen, d. h. sie erfüllen außerdem die Bedingung, daß sie gleichgestaltete, sich genau überdeckend angeordnete Lamellen haben.

2. Die für das Aufblähen notwendige Strukturbedingung kann schon durch mechanische Einwirkung (Drücken, Pressen, Reiben) vernichtet werden. So behandelte Graphite zeigen aber noch die Quellung.

3. Das Aufblähen wird bedingt durch ein Vereinigen der Lamellen an ihren Rändern (Begrenzungen). Besonders deutlich zeigen die Formen von „Taschen“ (Harmonika) mit rauchender Schwefelsäure von geringem Gehalt an  $\text{SO}_3$  aufgeblähte Graphite.

4. Eine chemische Reaktion (Oxydation) findet beim Aufblähen nur in geringem Maße nebenher statt.

5. Außer den bekannten aufblähenden Stoffen besitzen auch rauchende Schwefelsäure, flüssiges elementares Brom und wasserfreies Eisenchlorid diese Eigenschaft.

6. Einige besondere Eigenschaften des aufgeblähten Graphits werden näher beschrieben.

7. Mit Brom geblähter Graphit zeigt eine gewisse Reversibilität, verursacht durch allmähliches Verdampfen des Broms.

8. Durch Zusammenpressen kann ebenfalls eine allerdings nur begrenzte Reversibilität des Aufblähens erreicht werden.

**Kiel, Hygienisches Institut, Chemische Abteilung.**

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Juli 1932.

## Zur Kenntnis der Halogenide der seltenen Erden. VI.<sup>1)</sup>

### Über die Halogenide der Terbin- und Erbinerdengruppe

Von G. JANTSCH, H. JAWUREK, N. SKALLA und H. GAWALOWSKI

Mit einer Figur im Text

In früheren Mitteilungen haben wir über die wasserfreien Halogenide der Ceriterdenelemente und auch über die Halogenide des Europiums und des Ytterbiums berichtet. Bei diesen Untersuchungen interessierte uns neben der Lage der Schmelzpunkte dieser Verbindungen, die Möglichkeit der Überführung derselben in niedrigwertige Formen, welch letztere beim Samarium, Europium und Ytterbium isoliert werden konnten. Im Anschluß daran studierten wir die Halogenide der Terbin- und Erbinerdengruppe und teilen nun unsere Versuchsergebnisse bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden des Gadoliniums, Dysprosiums, Holmiums, Erbiums und Yttriums mit. Auch hier bestimmten wir die Schmelzpunkte dieser Verbindungen und prüften, welche dieser Halogenide sich in niedrigwertige Formen überführen lassen. Mit der Untersuchung der Halogenide des Thuliums und des Cassiopeiums sind wir noch beschäftigt.

Als Ausgangsstoffe standen uns die Oxyde der einzelnen Erdelemente in einem sehr hohen Reinheitsgrade zur Verfügung. Nur das Holmiumoxyd enthielt noch ganz geringe Mengen Dysprosiumoxyd. Die anderen Oxyde waren frei von Nebenelementen. Die Lage der Schmelzpunkte erfuhr keine Veränderung, wenn für ihre Bestimmung Halogenide, dargestellt aus Oxyden verschiedener Herkunft, zur Anwendung kamen. Das kostbare Material verdanken wir zum größten Teile CARL AUER VON WELSBACH.

Da in unseren früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> die von uns bevorzugten Darstellungsweisen der einzelnen Halogenide bereits eingehend erörtert wurden, können wir uns hier auf kurze Ergänzungen be-

<sup>1)</sup> V. Mitteilung, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 207.

<sup>2)</sup> Monatsh. **53** u. **54** (1929), 305; Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 49; **193** (1930), 391; **201** (1931), 207.

schränken. Zur Darstellung der Chloride entwässerten wir die wasserhaltigen Salze im Chlorwasserstoffstrom durch allmähliches Erhitzen auf 350°. Von den verschiedenen in der Literatur angegebenen Methoden liefert nach unseren Erfahrungen nur diese Arbeitsweise vollkommen reine Salze. Von den Bromiden waren bisher nur das Gadolinium- und Dysprosiumbromid<sup>1)</sup> beschrieben worden. Wir gewannen die Bromide durch allmähliches Erhitzen des Gemisches von wasserhaltigem Salz mit Ammoniumbromid im Bromwasserstoffstrom auf 350° und nachheriges Absublimieren des Ammonsalzes bei 600°. Auch das langsame Erhitzen des eben erwähnten Salzgemisches im Hochvakuum auf 360°, bei welcher Temperatur bereits auch das Ammoniumbromid vollständig absublimiert, liefert in kurzer Zeit sehr reine Bromide. Diese expeditive Methode, welche auch bei der Darstellung der Jodide sehr gute Resultate zeitigt, eignet sich jedoch nur bei den weniger schwer zugänglichen Erden, da durch Verstäuben beim Absublimieren des Ammonsalzes Verluste an Material nicht ganz zu vermeiden sind. Die von uns dargestellten Jodide sind bisher noch nicht beschrieben worden. Sie sind am schwierigsten in reiner Form zu erhalten. Eigentlich führt nur das andauernde Erhitzen der wasserfreien Chloride in einem Strome von möglichst hochprozentigem Jodwasserstoff bei etwa 600° zum Ziele. Spuren von Feuchtigkeit oder von Sauerstoff sind bei der Darstellung aller dieser Halogenide peinlichst zu vermeiden.

In nachstehender Tabelle sind die Farben der Salze zusammengestellt. Die Halogenide der farbigen Erden zeigen in der Hitze eine viel geringere Farbvertiefung, als wir bei den entsprechenden Verbindungen der Ceriterdenelemente beobachten konnten. Auch die sonst für das Auge bereits erkennbare Farbvertiefung in der Reihe Chlorid, Bromid, Jodid konnte nur teilweise festgestellt werden. So zeigten z. B. die Erbiumsalze fast die gleiche Farbe, während Neodymchlorid hellviolettrot, Neodymjodid dagegen grün gefärbt ist. Soweit die Farben der Schmelzen wegen ihrer Eigenstrahlung noch beobachtbar waren, sind sie ebenfalls in der Tabelle angegeben.

$\text{GdCl}_3$	farblos	Schmelze farblos
$\text{GdBr}_3$	farblos	Schmelze farblos
$\text{GdJ}_3$	schwach citronengelb	in der Hitze licht bräunlichgelb
$\text{DyCl}_3$	farblos	Schmelze farblos
$\text{DyBr}_3$	farblos	—

<sup>1)</sup> F. BOURION, Compt. rend. 145 (1907), 245.

$DyJ_3$	schwach gelblichgrün	—
$HoCl_3$	hell lichtgelb	—
$HoBr_3$	lichtgelb	Schmelze orange
$HoJ_3$	lichtgelb	—
$ErCl_3$	hell violettrosa	Schmelze rosa
$ErBr_3$	hell violettrosa	—
$ErJ_3$	violettrosa	—
$YCl_3$	farblos	—
$YBr_3$	farblos	—
$YJ_3$	schwach gelblich	Schmelze gelblich

Bei den unter  $950^\circ$  schmelzenden Salzen bestimmten wir die Schmelzpunkte in der bereits beschriebenen Weise im Kreuzröhrenofen.<sup>1)</sup> Bei den Halogeniden, deren Schmelzpunkte in der Nähe des Kupferschmelzpunktes lagen, mußten wir uns mit der annähernden Ermittlung des Schmelzpunktes begnügen. Dazu schmolzen wir die Salze in Röhrchen aus durchsichtigem Quarz in reinem Stickstoff ein, wobei der Zutritt von Feuchtigkeit und Sauerstoff peinlichst vermieden werden mußte. Wir erhitzten diese Röhrchen in einem Kohlegriesofen mit konstanter Temperaturzone und maßen die Temperaturen, bei welchen die Salze noch nicht und bei welchen dieselben bereits geschmolzen waren. Bei Verwendung von 5 bis 6 Röhrchen ließ sich dann das Temperaturintervall soweit einschränken, daß die Schmelzpunkte bis auf  $\pm 10^\circ$  genau angegeben werden konnten. Eine genauere Bestimmung kommt hier auch deswegen nicht in Betracht, weil, abgesehen von den Schwierigkeiten bei der direkten Beobachtung des starkstrahlenden Röhrcheninhaltes, die Salze oberhalb  $1000^\circ$  bereits merklich mit dem Quarz zu reagieren beginnen. Insbesondere zeigte sich dies bei den Jodiden, bei welchen die Röhrchen nach dem Erhitzen Spuren von Joddampf enthielten.

In der folgenden Tabelle sind die von uns bestimmten Schmelzpunkte der einzelnen Halogenide zusammengestellt. Soweit Messungen anderer Autoren vorliegen, wurden dieselben gleichfalls angegeben.

$GdCl_3$	$609 \pm 2^\circ$	$628^\circ$ <sup>2)</sup> )
$GdBr_3$	$765 \pm 5^\circ$	bis $786 \pm 3^\circ$
$GdJ_3$	$926 \pm 2^\circ$	
$DyCl_3$	$654 \pm 2^\circ$	$680^\circ$ <sup>2)</sup> ), $655^\circ$ <sup>3)</sup> )
$DyBr_3$	$881 \pm 2^\circ$	
$DyJ_3$	$955 \pm 5^\circ$	
$HoCl_3$	$718 \pm 2^\circ$	$696^\circ$ <sup>3)</sup> )
$HoBr_3$	$914 \pm 4^\circ$	

<sup>1)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 60; **193** (1930), 403; **201** (1931), 210.

<sup>2)</sup> F. BOURION, Ann. chim. phys. [8] **20** (1910), 547; **21** (1910), 49.

<sup>3)</sup> J. H. KLEINHEKSEL u. H. C. KREMERS, Journ. Am. chem. Soc. **50** (1928), 959.

$\text{HoJ}_3$	$1010 \pm 10^\circ$	
$\text{ErCl}_3$	$774 \pm 2^\circ$	
$\text{ErBr}_3$	$950 \pm 10^\circ$	
$\text{ErJ}_3$	$1020 \pm 10^\circ$	
$\text{YCl}_3$	$721 \pm 2^\circ$	$624^{\circ 1}), 700^{\circ 2}), 686^{\circ 3})$
$\text{YBr}_3$	$904 \pm 3^\circ$	
$\text{YJ}_3$	$1000 \pm 10^\circ$	

Die Differenzen zwischen den von uns bestimmten Schmelzpunkten und jenen, welche von anderer Seite ermittelt wurden, sind offenbar auf Unterschiede in der Meßmethode und auf verschiedenen Reinheitsgrad der Salze zurückzuführen. Ebenso wie bei den früher von uns ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen bei den Halogeniden der anderen Erdelemente, legten wir größtes Gewicht darauf, daß nur vollkommen analysenreine Salze gemessen wurden. Die Messungen wurden überdies an Salzen verschiedener Darstellung und verschiedener Herkunft des Erdelementes kontrolliert. Die von F. BOURION<sup>4)</sup> angegebenen Schmelzpunkte liegen — auch bei den Chloriden der anderen Erden — höher als unsere Bestimmungen. Wir glauben dies auch auf die von demselben angewandte Darstellungsweise der Chloride aus den Oxyden mittels Schwefelchlorür und Chlor zurückzuführen zu sollen, da bei dieser Darstellungsweise nach unseren Erfahrungen die Möglichkeit des Einschlusses von Oxydteilchen nicht ganz ausgeschlossen ist.

Bei den meisten Salzen, die wir gemessen haben, lag das Temperaturintervall zwischen dem Beginn des Sinterns und der Ausbildung eines Meniskus innerhalb der Fehlergrenzen, die für unsere Schmelzpunktsbestimmungen gelten. Nur beim Gadoliniumbromid beobachteten wir ein Intervall von etwa  $20^\circ$ . Ähnliche Temperaturunterschiede hatten wir schon früher bei der Bestimmung der Schmelzpunkte von Cer(III)chlorid, Praseodymchlorid und Samariumjodid beobachtet und auf das Auftreten verschiedener Modifikationen bzw. von Dissoziation des  $\text{SmJ}_3$  in der Nähe der Schmelztemperaturen zurückgeführt.<sup>5)</sup>

In der nachstehenden Übersicht sind die Schmelzpunkte der Halogenide der Lanthaniden zusammengefaßt. Um den Vergleich einheitlich führen zu können, haben wir nur die in unserem Institute

<sup>1)</sup> J. H. KLEINHEKSEL u. H. C. KREMERS, I. c.

<sup>2)</sup> W. KLEMM u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 249.

<sup>3)</sup> C. MATIGNON, Compt. rend. **140** (1905), 1340; Ann. chim. phys. [8] **8** (1906), 439.

<sup>4)</sup> F. BOURION, I. c.

<sup>5)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 50 u. 52.

ermittelten Werte aufgenommen und nur bei den Salzen, bei welchen unsere Messungen noch ausständig sind, die Beobachtungen anderer Autoren berücksichtigt.<sup>1)</sup> Dieselben sind durch ein Kreuz gekennzeichnet.

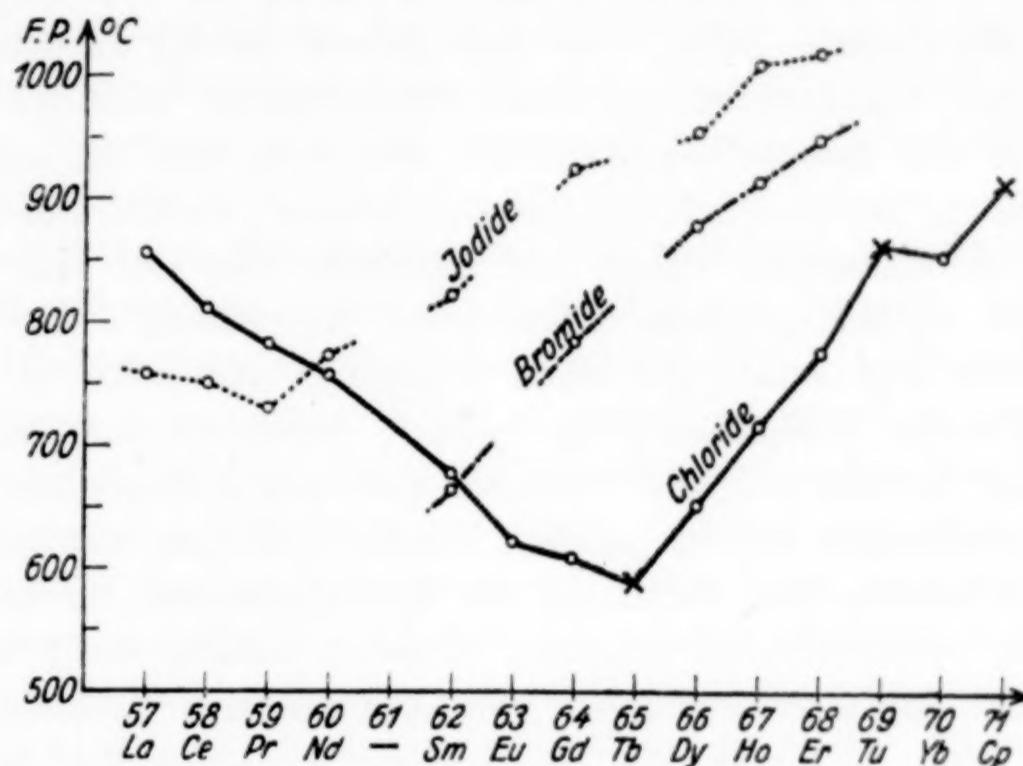


Fig. 1.

In der Reihe der Chloride fällt der Schmelzpunkt mit wachsender Ordnungszahl des Erdelementes. Dies gilt jedoch nur bis zum Terbiumchlorid; beginnend mit dem Dysprosiumchlorid steigen dagegen die Schmelzpunkte wieder an. Eine Erklärung für dieses zunächst auffallende Verhalten ist offenbar in der Änderung der Gitterkonfiguration zu suchen. Bereits F. BOURION<sup>2)</sup> hat beobachtet, daß das Aussehen der aus dem Schmelzfluß erstarrten Chloride vom Dysprosiumchlorid an ein anderes ist. Während die Chloride des Lanthans bis Terbium in Stäbchen bzw. Nadeln kristallisieren, treten, wie auch wir beobachten konnten, von Dysprosiumchlorid an Blättchen auf. Auch die Bestimmung der Dichten

<sup>1)</sup> Als Schmelzpunkt für Samariumbromid geben W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 186, 628° an. Wir fanden dagegen  $665 \pm 2^\circ$ . Den Schmelzpunkt des Terbiumchlorids bestimmte F. BOURION, l. c., zu 588°, jenen von Thuliumchlorid maßen J. H. KLEINHEKSEL u. H. C. KREMERS, l. c., bei 866°. Der von F. BOURION gemessene Schmelzpunkt des Cassiopeiumchlorids mit 916° ist unsicher, da das Ausgangsoxyd nicht rein war, und nur etwa 70% Cassiopeumoxyd enthielt.

<sup>2)</sup> F. BOURION, Ann. chim. phys. [8] **20** (1910), 547; **21** (1910), 49.

der Chloride und der Molekularvolumina derselben<sup>1)</sup> ergaben ein ähnliches Bild, worauf bereits G. von HEVESY<sup>2)</sup> hingewiesen hat.

Bei den Jodiden zeigt sich bei den ersten Gliedern der Reihe, wie es bei Salzen mit Ionengittern zu erwarten war, infolge des größeren Ionenvolumens des Jodions, ein Fallen des Schmelzpunktes in der Reihe Chlorid-Jodid. Dies trifft jedoch nur für die drei ersten Glieder der Lanthaniden zu, denn Neodymjodid schmilzt bereits höher, als das entsprechende Chlorid, und von hier an steigt der Schmelzpunkt in der Richtung Chlorid, Bromid, Jodid. Bei unseren ersten Untersuchungen haben wir geglaubt, dies auf eine in der Nähe des Schmelzpunktes beginnende Abspaltung des dritten Halogenions und somit auf einen Übergang der Salze in niedrigwertige Formen zurückführen zu sollen.<sup>3)</sup> Nachdem aber, wie noch besprochen werden soll, die Versuche über den thermischen Abbau keine Andeutungen hierfür gegeben haben, muß man wohl auch für diese Erscheinung eine Änderung der Kristallstruktur der betreffenden Salze verantwortlich machen. Diese Annahme steht im Einklang mit den Beobachtungen von A. FERRARI<sup>4)</sup>, welcher nachgewiesen hat, daß man die regelmäßige Abnahme der Schmelztemperaturen vom Chlorid zum Jodid bei Stoffen mit Ionengittern nicht mehr beobachtet, wenn die Kristallstruktur verschieden ist. Wie wir feststellen konnten, kristallisieren Gadoliniumjodid, Dysprosiumjodid, Holmiumjodid, Erbiumjodid und Yttriumjodid aus dem Schmelzfluß in großen Blättchen, die den Eindruck einer leichten Spaltbarkeit hervorrufen, während in den erstarrten Schmelzen von Lanthanjodid und Praseodymjodid keine ausgeprägten Kristalle zu erkennen sind. Ob es sich hier um Übergänge vom Ionengitter zum Molekülgitter handelt, wird durch röntgenographische Untersuchungen und durch Messung der Schmelzleitfähigkeiten entschieden werden müssen. Letztere werden allerdings, wegen der geringen Substanzmengen, die zur Verfügung stehen, und wegen des, infolge der hohen Schmelztemperaturen bedingten, Angriffes der Schmelze auf das Gefäßmaterial, einigen Schwierigkeiten beggnen.

<sup>1)</sup> F. BOURION, I. c.; J. H. KLEINHEKSEL u. H. C. KREMERS, Journ. Am. chem. Soc. **50** (1928), 959.

<sup>2)</sup> G. von HEVESY, „Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombau“<sup>4)</sup>. Springer (1927), S. 25.

<sup>3)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 391.

<sup>4)</sup> A. FERRARI, Atti III. Congresso nazionale Chimica pura e applicata, Firenze e Toskana **1929**, 449.

Die Schmelzpunkte der Halogenide des Yttriums liegen in der Nähe der Schmelzpunkte der entsprechenden Salze des Holmiums. Es zeigt sich auch hier wieder die nahe Übereinstimmung der Eigenschaften der Verbindungen des Yttriums und jener des Holmiums, was offenbar damit zusammenhängt, daß die Ionenradien dieser Elemente  $Y = 0,827 \text{ \AA.}$ ,  $Ho = 0,823 \text{ \AA.}$  nahe nebeneinanderliegen. Für die dem Holmium benachbarten Elemente Dysprosium und Erbium berechnen sich die Ionenradien mit  $Dy = 0,832 \text{ \AA.}$  und  $Er = 0,816 \text{ \AA.}^1)$

Auch bei den Halogeniden des Yttriums zeigt sich ein Ansteigen des Schmelzpunktes in der Richtung Chlorid, Bromid, Jodid. Bei ihren Untersuchungen über das elektrolytische Leitvermögen geschmolzener Salze haben W. BILTZ und W. KLEMM<sup>2)</sup> u. a. auch das Leitvermögen der Schmelzen von Scandium-, Yttrium- und Lanthan-chlorid gemessen. Sie konnten zeigen, daß von den drei Chloriden die Schmelze des Lanthanchlorids am besten leitet, also eine typische Ionenschmelze darstellt, und daß, wie aus den kleineren Temperaturkoeffizienten zu schließen ist, sich der Molekülgehalt im geschmolzenen Yttriumchlorid mit zunehmender Temperatur erhöht. Es wird somit ein besonderes Interesse bieten, das Leitvermögen der Schmelzen von Yttriumbromid und -jodid zu messen.

Diese Betrachtungen zeigen, daß sich aus den Schmelzpunktsbestimmungen der Halogenide der seltenen Erden kein so einheitliches Bild gewinnen läßt, wie dies bei den Messungen anderer Eigenschaften bei Verbindungen dieser Elemente, z. B. des Molekularvolumens der Oxyde und der Oktohydrate der Sulfate bzw. des Ionisationspotentials, des magnetischen Verhaltens der Ionen u. a. m. der Fall war. Dieses Gebiet bedarf somit noch weiterer, eingehender Untersuchungen, ehe man dasselbe als abgeschlossen betrachten kann.

Nachdem wir bereits früher zeigen konnten, daß die Halogenide des Samariums<sup>3)</sup> und des Ytterbiums<sup>4)</sup>, insbesondere deren Jodide, durch Erhitzen im Hochvakuum sich zu den niederwertigen Formen abbauen lassen, haben wir versucht, diesen thermischen Abbau auch auf die Jodide des Gadoliniums, Dysprosiums, Holmiums, Erbiums und Yttriums anzuwenden. Dabei zeigte sich aber, daß diese Salze

<sup>1)</sup> G. v. HEVESY, „Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues“. Springer (1927), S. 107.

<sup>2)</sup> W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **152** (1926), 230, 275 u. 294.

<sup>3)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1929), 392.

<sup>4)</sup> Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1930), 207.

im Temperaturintervall von  $650\text{--}700^\circ$  bei einem Druck von 0,02 mm Hg bereits stark zu sublimieren beginnen, ohne nennenswerte Mengen Jod abzuspalten. Bei  $800\text{--}850^\circ$  wird die Sublimation stürmisch, ein Abbau tritt jedoch nicht ein. Das Temperaturgebiet, in welchem diese Jodide in nennenswertem Maße in Dijodide und Jod zu dissoziieren beginnen, liegt somit höher als die Temperaturen, bei welchen die Dampftensionen der Salze den für die Sublimation erforderlichen Grad erreicht haben.

Beim Dysprosiumjodid haben wir versucht, das Gleichgewicht durch Abfangen des beim Erhitzen dieses Salzes evtl. abdissoziierenden Joddampfes mit metallischem Barium zu verschieben. Dabei wurden alle Teile der Apparatur auf die gleiche Temperatur erhitzt, so daß ein Absublimieren des Jodides nicht eintreten konnte. Auch bei diesen Versuchen ergaben sich keine Anzeichen für die Bildung von Dysprosium(II)jodid.<sup>1)</sup>

## Experimentelles

### I. Chloride

Die Darstellung der Chloride erfolgte durchweg durch allmähliches Erhitzen der wasserhaltigen Salze im Kammrohre<sup>2)</sup> im Chlorwasserstoffstrome. Die Temperatur wurde dabei bis auf  $350^\circ$  gesteigert, da die letzten Reste Wasser erst bei etwa  $270^\circ$  abgespalten werden und es wegen der Hygroskopizität der Salze zweckmäßig ist, dieselben grobkörnig zu erhalten. Der Chlorwasserstoff wurde dann mit reinem Stickstoff verdrängt. Die Kammrohre waren aus Supremaxglas bzw., wenn der Schmelzpunkt oberhalb  $800^\circ$  lag, aus durchsichtigem Quarz. Von denselben wurden die mit den Chloriden gefüllten Schmelzröhren abgeschmolzen. Die Bestimmung der Schmelzpunkte geschah im Kreuzröhrenofen.<sup>3)</sup> Für die einzelnen Bestimmungen wurden stets Salze verschiedener Herstellung verwendet.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 350, gibt an, daß nach seinen Versuchen Dysprosiumchlorid von Wasserstoff bei Rotglut in merklichem Umfange nicht angegriffen wird.

<sup>2)</sup> G. JANTSCH, H. GRUBITSCH, F. HOFFMANN u. H. ALBER, Z. anorg. u. allg. Chem. **185** (1929), 54.

<sup>3)</sup> G. JANTSCH, H. GRUBITSCH, F. HOFFMANN u. H. ALBER, l. c., S. 60.

<sup>4)</sup> Um Platz zu sparen, werden bei den mehrfach aus Oxyden verschiedener Herkunft dargestellten Salzen nur die Werte einer Analyse angegeben.

a) Gadoliniumchlorid

Weiße Kristalle; die Schmelze ist farblos.

Ber. für  $\text{GdCl}_3$  59,64% Gd 40,36% Cl

Gef. 59,66%, „ 40,33%, „

Schmelzpunkt: 609, 609°; 609, 609, 610°; Mittel: 609° ± 2°.

b) Dysprosiumchlorid

Das Salz ist farblos, ebenso seine Schmelze.

Ber. für  $\text{DyCl}_3$  60,43% Dy 39,57% Cl

Gef. 60,48%, „ 39,58%, „

Schmelzpunkt: 655, 653°; 655, 654, 654°; Mittel: 654° ± 2°.

c) Holmiumchlorid

Die Farbe des  $\text{HoCl}_3$  ist hell lichtgelb; seine Schmelze ist orangegelb gefärbt.

Ber. für  $\text{HoCl}_3$  60,58% Ho 39,42% Cl

Gef. 60,59%, „ 39,26%, „

Schmelzpunkt: 718, 719, 718°; 719,5, 717, 719,5°; Mittel: 718° ± 2°.

d) Erbiumchlorid

Das hell violettrosa gefärbte Salz zeigte eine rosa Schmelze, welche zu Blättchen erstarrte.

Ber. für  $\text{ErCl}_3$  61,18% Er 38,82% Cl

Gef. 61,12%, „ 38,86%, „

Schmelzpunkt: 775, 774,5, 775°; 773,5, 774°; Mittel: 774° ± 2°.

e) Yttriumchlorid

Das Salz ist weiß gefärbt; die Schmelze ist farblos.

Ber. für  $\text{YCl}_3$  45,53% Y 54,47% Cl

Gef. 45,55%, „ 54,43%, „

Schmelzpunkt: 722,5, 723, 721,5, 720°; 720°; 721,8, 722°; Mittel: 721° ± 2°.

**2. Bromide**

Von den verschiedenen bekannten Methoden der Darstellung der wasserfreien Bromide<sup>1)</sup> eignen sich nach unseren Erfahrungen zur Gewinnung reiner Salze der schwächer basischen Erden nur jene, bei welchen die Entwässerung des Gemisches von wasserhaltigem Salze mit Ammonbromid in einem Strome von Bromwasserstoff, oder im Hochvakuum, vorgenommen wird. Beide Methoden haben wir bereits für die Darstellung von wasserfreiem Ytterbiumbromid beschrieben.<sup>2)</sup> Dieselben geben auch bei der Herstellung der hier

<sup>1)</sup> C. MATIGNON, Compt. rend. **140** (1905), 1637; F. BOURION, Compt. rend. **140** (1907), 243; W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 181; F. EPHRAIM u. R. BLOCH, Ber. **61** (1928), 65; W. PRANDTL u. A. KÖGL, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 265.

<sup>2)</sup> G. JANTSCH u. N. SKALLA, Z. anorg. u. allg. Chem. **201** (1931), 214.

zu besprechenden Salze vorzügliche Resultate. Wir haben aber, wegen der bei der Entwässerung im Hochvakuum durch die stets eintretende geringe Verstäubung bedingten Verluste an dem kostbaren Materiale, das allmähliche Erhitzen des Salzgemisches im Bromwasserstoffstrome auf 550—600° vorgezogen. Bei Erreichung dieser Temperaturen ist das Ammonbromid bereits vollständig absublimiert, die Salze sind grobkörnig und dadurch nicht so hygroskopisch, wie die feinpulverigen Produkte, die man bei niederen Temperaturen erhält. Der Bromwasserstoff wird dann wieder durch Stickstoff verdrängt.

Nachdem bei der Verwendung von Ammonbromid die Entwässerung im „Kammrohre“ wegen des sich bildenden Sublates nicht durchführbar ist, muß an seine Stelle das gewöhnliche Entwässerungsrohr treten. Dies hat für die Schmelzpunktsbestimmungen ein Umfüllen der wasserfreien Salze in die „Kammrohre“ zur Folge. Die letzteren waren bei allen Versuchen aus durchsichtigem Quarz angefertigt. In dieselben wurde mittels eines geeigneten Trichters das wasserfreie Bromid schnell eingefüllt und darauf das Kammrohr unter Zwischenschaltung eines Dreiwegehahnes, an dessen drittes Rohr eine kleine Kugel angeblasen war, an die Vakuumapparatur angeschlossen. Nachdem das Rohr auf weniger als 0,01 mm Hg ausgepumpt war, wurde es mit Hilfe eines Luftbades auf 200—250° erhitzt, um die letzten Wasserreste, insbesondere aber jenes Wasser, welches das Salz beim Umfüllen angezogen hat, zu entfernen. Hierauf wurde das Rohr mit reinem trockenem Stickstoff gefüllt, während in der Kugel Vakuum herrschte. Durch entsprechendes Drehen des Hahnes konnte dann das Quarzrohr gegen die Vakuumapparatur geschlossen und gegen die Kugel geöffnet werden. Dadurch erreichte man bei geeigneter Wahl der Größe der Kugel im Kammrohr einen Stickstoffdruck von etwa  $\frac{1}{2}$  Atm. Dies war notwendig, um die mit den Bromiden gefüllten Schmelzpunktsröhrchen ohne die Gefahr des Aufblasens abschmelzen zu können. Sollten die Schmelzpunkte im Kreuzröhrenofen bestimmt werden, so wurden an die Röhrchen noch kleine Häkchen angeschmolzen.

Der Schmelzpunkt des Erbiumbromids konnte, da das Salz über 950° schmilzt, nicht mehr im Kreuzröhrenofen gemessen werden, da das Kupfer desselben bei dieser Temperatur zu stark korrodiert. Wir mußten uns daher mit einer annähernden Bestimmung des Schmelzpunktes begnügen. Dazu benutzten wir einen etwa 1 m langen Kohlegriesofen mit horizontalem Heizrohr. In dessen Mitte

befand sich ein etwa 20 cm langes, beiderseits verschlossenes, dickwandiges Eisenrohr. An dem durch eine passende Öffnung in den einen Deckel dieses Rohres hindurchgesteckten Schutzrohre für das Platin–Platin–Rhodium-Thermoelement wurde mit Hilfe einer Blechrolle das Schmelzpunktsröhrenchen derart befestigt, daß sich die Substanz knapp neben der Lötstelle des Thermoelementes befand. Innerhalb des Eisenrohres herrschten, wie wir festgestellt haben, auch bei 1000° keine nennenswerten Temperaturdifferenzen. Das Ofenrohr wurde überdies an den beiden Enden mit Asbestwolle zugestopft. Die auf die geschilderte Weise in den Ofen gebrachte Substanz wurde auf eine gemessene Temperatur erhitzt und dann aus dem Ofen genommen. Falls die Substanz noch nicht geschmolzen war, wurde das Erhitzen auf höhere Temperatur fortgesetzt. Bei der ersten Bestimmung eines Schmelzpunktes waren Intervalle von 30—50° zu beobachten. Durch Wiederholung der Messungen konnten dieselben bis auf 5—10° eingeschränkt werden. Mit mehreren Schmelzpunktsröhrenchen, in welchen sich Bromid verschiedener Darstellung befand, ließ sich in reproduzierbarer Weise der Schmelzpunkt bis auf  $\pm 10^\circ$  genau bestimmen.

#### a) Gadoliniumbromid

Das Salz ist weiß, in geschmolzenem Zustande dagegen gelb. Gadoliniumbromid zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zwischen dem Beginn des rascheren Sinterns und dem Erscheinen des Meniskus einer klaren Schmelze lag ein Temperaturintervall von fast 20°.

Ber. für $\text{GdCl}_3$	$39,62\%$	Gd	$60,38\%$	Br
Gef.	$39,58\%$	"	$60,52\%$	"
Schmelzpunkt: 770—787°; 768—786°; 765—786°; 763—786°; 764—786°; 763—788°; Mittel: 765—786° $\pm 5^\circ$ .				

#### b) Dysprosiumbromid

Das Salz ist ebenso farblos wie das Chlorid. Bei den Schmelzpunktsbestimmungen zeigte es sich, daß der Schmelzpunkt durch die Gegenwart auch nur geringer Mengen von Oxybromid eine starke Erniedrigung (bis zu 40°) erfährt.

Ber. für $\text{DyBr}_3$	$40,39\%$	Dy	$59,61\%$	Br
Gef.	$40,42\%$	"	$59,49\%$	"
Schmelzpunkt: 882, 881°; 880, 881°; Mittel: 881° $\pm 2^\circ$ .				

#### c) Holmiumbromid

Das Bromid ist lichtgelb gefärbt. Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden durch die starke Eigenstrahlung des Salzes bei der Schmelztemperatur erschwert. Die Quarzröhrenchen wurden trüb.

Ber. für HoBr <sub>3</sub>	40,55%	Ho	59,45%	Br
Gef.	40,56%	"	59,32%	"

Schmelzpunkt: 913, 913°; 914, 914, 916°. Mittel 914 ± 4°.

#### d) Erbiumbromid

Das Salz ist in seiner Farbe von dem hell violettrosa gefärbten Chlorid kaum verschieden. Aus der Schmelze kristallisieren nach der Basisfläche spaltbare Blättchen.

Ber. für ErBr <sub>3</sub>	41,15%	Er	58,85%	Br
Gef.	41,06%	"	58,97%	"

Bei 945° war das Salz noch nicht geschmolzen, bei 960° war dasselbe vollständig geschmolzen, bei 950° teilweise geschmolzen. Schmelzpunkt: 950 ± 10°.

#### e) Yttriumbromid

Das Salz ist weiß. Aus der Schmelze kristallisiert dasselbe in perlmutterglänzenden großen Blättchen.

Ber. für YBr <sub>3</sub>	27,05%	Y	72,95%	Br
Gef.	27,11%	"	72,89%	"

Schmelzpunkt: 903,5, 903, 902°; 905,5, 905, 906°; Mittel: 904° ± 4°.

### 3. Jodide

Die Jodide konnten in reiner Form nur aus den wasserfreien Chloriden durch Überleiten von möglichst hochprozentigem Jodwasserstoff im Gemisch mit Wasserstoff bei 600° erhalten werden. Alle anderen Methoden lieferten mehr oder weniger basische Salze. Wir haben diese zuerst bei der Darstellung der Ceriterdenjodide von MATIGNON<sup>1)</sup> angewandte Darstellungsweise weitgehend modifiziert und bereits früher eingehend beschrieben.<sup>2)</sup> Es ist zweckmäßig, die Darstellung der wasserfreien Chloride und ihre Überführung in die Jodide in einem Zuge ohne Umlösung der Salze vorzunehmen. Bei 60—70%igem Jodwasserstoff und ungefähr 1—2 g Substanz lässt sich die Überführung in 10—12 Stunden erreichen. Auf potentiometrischem Wege ist dann stets bei den erhaltenen Salzen die Menge event. noch vorhandenen Chlorids zu bestimmen. Mit einiger Übung gelingt es, diese Menge unterhalb 0,5% zu halten. Viel schwieriger ist es, die Bildung basischer Salze zu vermeiden, was nur bei voll-

<sup>1)</sup> C. MATIGNON, Ann. chim. phys. [8] 8 (1906), 279, 399, 413.

<sup>2)</sup> G. JANTSCH, H. GRUBITSCH, F. HOFFMANN u. H. ALBER, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1929), 56.

ständiger Abwesenheit von Feuchtigkeit bzw. Sauerstoff in den Gasen erreicht werden kann.

Der Schmelzpunkt konnte nur beim Gadoliniumjodid im Kreuzröhrenofen genau bestimmt werden. Bei den viel höher schmelzenden Jodiden der anderen Elemente mußten wir uns mit der annähernden Ermittlung ihrer Schmelzpunkte, wie dieselbe für das Erbiumbromid bereits beschrieben wurde, begnügen.

#### a) Gadoliniumjodid

Das Salz zeigt schwach zitronengelbe Farbe, in der Hitze ist dasselbe leicht bräunlichgelb.

Ber. für GdJ <sub>3</sub>	29,23%	Gd	70,77%	J
Gef.	29,26%	"	70,83%	"
Schmelzpunkt:	926, 926,5, 925°	927,5, 925,5, 925,5°	Mittel:	926° ± 3°

#### b) Dysprosiumjodid

Das Salz ist schwach gelblichgrün gefärbt.

Ber. für DyJ <sub>3</sub>	29,91%	Dy	70,09%	J
Gef.	29,95%	"	69,90%	"

Bei 950° war das Salz noch nicht geschmolzen, bei 955° teilweise geschmolzen, bei 960° war dasselbe vollständig geschmolzen. Weitere Bestimmungen ergaben ähnliche Werte.

Schmelzpunkt: 955° ± 5°.

#### c) Holmiumjodid

Holmiumjodid ist ähnlich dem Bromid lichtgelb gefärbt.

Ber. für HoJ <sub>3</sub>	30,04%	Ho	69,96%	J
Gef.	30,10%	"	69,96%	"

Bei mehreren Bestimmungen ergab sich: Bei 1005° war das Salz noch nicht geschmolzen, bei 1018° vollständig geschmolzen, bei 1010° teilweise geschmolzen.

Schmelzpunkt: 1010° ± 10°.

#### d) Erbiumjodid

Die Farbe des Salzes ist ähnlich hell violettrosa, wie jene des Bromids bzw. des Chlorids. Eine Farbvertiefung ist nicht zu beobachten.

Ber. für ErJ <sub>3</sub>	30,57%	Er	69,43%	J
Gef.	30,58%	"	69,45%	"

Bei 1016° war das Salz noch nicht geschmolzen, bei 1018° teilweise geschmolzen, bei 1025° vollständig geschmolzen. Andere Bestimmungen ergaben ähnliche Ergebnisse.

Schmelzpunkt: 1020° ± 10°.

Das Salz kristallisiert aus der Schmelze in großen, glimmerähnlichen Blättchen.

#### e) Yttriumjodid

Das Salz ist rein weiß und kristallisiert aus der Schmelze in großen glänzenden Blättchen.

Ber. für $\text{YJ}_3$	$18,93\%$	Y	$81,07\%$	J
Gef.	$18,97\%$	"	$81,05\%$	"

Bei  $990^\circ$  war das Salz etwas gesintert, bei  $995^\circ$  teilweise geschmolzen, bei  $1005^\circ$  geschmolzen. Schmelzpunkt:  $1000^\circ \pm 10^\circ$ .

#### 4. Abbauversuche bei den Jodiden

Bei den Versuchen, die Jodide im Hochvakuum thermisch abzubauen, bedienten wir uns der bereits früher für den Abbau des Samariumjodids verwendeten Apparatur.<sup>1)</sup> Die Salze befanden sich dabei in Schiffchen aus unglasiertem Berliner Porzellan, da sich die Verwendung von Goldschiffchen deshalb erübrigte, weil die Substanzen bei den Abbauversuchen nicht zum Schmelzen kamen; die Verwendung von Goldschiffchen hat aber nur den Zweck, ein Kriechen der Schmelze über den Schiffchenrand zu verhindern.

Der Vorgang bei diesen Versuchen war folgender:

Das Jodid, welches sich im Schiffchen in einem Rohre aus durchsichtigem Quarze befand, wurde zuerst im Vakuum von unter  $0,01$  mm Hg auf  $200$ — $250^\circ$  erhitzt, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Hierauf wurde die Temperatur ziemlich rasch gesteigert; dabei begannen alle fünf untersuchten Jodide bei  $650$ — $700^\circ$  zu sublimieren. Die Sublimation wurde bei weiterer Temperatursteigerung auf  $800$ — $850^\circ$  so heftig, daß die nicht geschmolzenen Salze aus dem Schiffchen herausgeworfen wurden.

In der mit festem Kohlendioxyd-Aceton bzw. mit flüssiger Luft gekühlten Jodfalle konnten bei allen diesen Versuchen nur Spuren von Jod festgestellt werden. Die Schiffcheninhalte lösten sich klar auf und zeigten keine Merkmale der Anwesenheit von niederen Jodiden. Es trat keine Wasserstoffentwicklung auf, die Lösungen zeigten kein Reduktionsvermögen und die Analyse ergab ein Atomverhältnis von Me : J, das sich in der Nähe von  $1 : 3$  bewegte.

Beim Dysprosiumjodid wurden weitere Abbauversuche in anderer Form ausgeführt. Um ein Absublimieren des Salzes an die kalten Rohrwandungen zu verhindern und um andererseits die bei einer

<sup>1)</sup> G. JANTSCH u. N. SKALLA, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 391.

allfälligen Dissoziation des Salzes auftretenden Joddämpfe abzufangen, wurde das Jodid in ein Rohr aus Bergkristall, in welchem sich zwei Schiffchen befanden, die durch eine Einschnürung getrennt waren, eingeschmolzen, nachdem dasselbe bis auf 0,01 mm Hg evakuiert worden war. In dem einen Schiffchen befand sich das Dysprosiumjodid, während das andere Barium mit blanker Oberfläche enthielt. Das Rohr wurde darauf in der konstanten Temperaturzone eines Kohlegriesofens erhitzt. Ein vorher mit wasserfreiem Nickeljodid in gleicher Weise angestellter Versuch hatte gezeigt, daß bei längerem Erhitzen auf 800° sich dieses Salz zu Nickel abbauen läßt, wobei das letztere bariumfrei geblieben war. Bei den Versuchen mit Dysprosiumjodid wurde das Rohr 2 Stunden auf 800° bzw. 850° erhitzt.

Die qualitative Prüfung des Schiffcheninhaltes nach den Versuchen ergab folgendes: Im Schiffchen, das vorher  $DyJ_3$  enthalten hatte, waren wenig metallisches Dysprosium, Spuren Barium und kein Jod vorhanden; das mit Barium beschickte Schiffchen enthielt neben Bariummetall metallisches Dysprosium und Bariumjodid.

Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß die Hauptmenge des Dysprosiumjodids beim Erhitzen als solches in Dampfform übergegangen war und der Dampf des Salzes mit dem Barium reagiert hatte. Nur ein sehr geringer Teil des Dysprosiumjodids hatte eine Dissoziation in seine Komponenten erfahren. Niederwertiges Jodid konnte auch bei diesen Versuchen nicht beobachtet werden.

**Graz, Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule, Juni 1932.**

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1932.

**Das Verhalten einiger kohlenstoffhaltigen Verbindungen  
beim Erhitzen bis zu 650° bei einem Anfangsdruck  
von 1000 kg/cm<sup>2</sup>**

Von G. TAMMANN und AD. RÜHENBECK

Im folgenden soll die Frage beantwortet werden, bis zu welchen Temperaturen unter erhöhtem Druck eine Reihe von kohlenstoffhaltigen Verbindungen, besonders Kohlenwasserstoffen, sich nicht zersetzen.

Bei dem hierzu benutzten Versuchsverfahren wurde der zu untersuchende, von Quecksilber umgebende Stoff in einem Apparat in der Weise erhitzt, daß seine Temperatur  $t$  und der Druck  $p$  von 5 zu 5 Minuten bestimmt werden konnten. Solange sich der Druck linear mit der Temperatur änderte, durfte man annehmen, daß sich die betreffende Flüssigkeit nicht zersetzt hatte. Dies bestätigte eine Erhitzungs- und Abkühlungskurve des Benzols bis zu 430°. Diese  $p, t$ -Linie wies keinen Knick auf, und die Viskosität des Benzols war nach dem Versuch unverändert. Wenn der Druck bei weiterem Erhitzen langsamer als zuvor zunahm, so deutete das auf eine Polymerisation<sup>1)</sup>, und wenn der Druck schneller zunahm, auf eine Gasentwicklung.

Der Hauptteil der Apparatur, mit dem die  $p, t$ -Linien aufgenommen wurden, ist früher beschrieben.<sup>2)</sup> Nimmt man mit demselben zuerst  $p, t$ -Linien auf bei einer Füllung der Druckbombe mit Quecksilber und ersetzt dann einen Teil des Quecksilbers durch den zu untersuchenden Stoff, so kann man aus den beiden  $p, t$ -Linien die Drucksteigerungen  $\Delta p$ , die 1 g des zu untersuchenden Stoffes bei einer Temperatursteigerung von 50° bewirkt, berechnen.

Die untersuchten Stoffe kann man in drei Gruppen einteilen betreffs ihres Verhaltens beim Erhitzen:

1. Der Druck ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur zuerst linear. Dann folgt von einer bestimmten Temperatur an (400—500°) ein schnelleres Anwachsen des Druckes, welches durch Gasentwicklung bedingt ist. Diese Stoffe sind: Äthylalkohol, Äthyläther, Cumarin, 1,3,5-Trimethylbenzol, 1,2,4-Trimethylbenzol.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN u. A. PAPE, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 113.

<sup>2)</sup> G. TAMMANN u. G. BANDEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **192** (1930), 130, Fig. 1.

Tabelle 1  
 $\Delta p$  in kg/cm<sup>2</sup> für 50° Temperatursteigerung bezogen auf 1 g

Stoff	150–200°	200–250°	250–300°	300–350°	350–400°	400–450°	450–500°	500–550°	550–600°	600–650°	650–700°
Äthylalkohol	—	44,1	44,1	43,7	45,7	43,2	75,3	293	—	—	—
Äthyläther .	—	22,2	22,2	24,5	24,5	99,5	—	—	—	—	—
Cumarin . .	—	9,8	9,4	9,6	9,7	9,5	16,9	—	—	—	—
1,3,5-Tri-methylbenzol	10,5	10,4	10,3	10,9	11,0	11,0	11,0	12,3	63,1	—	—
1,2,4-Tri-methylbenzol	7,7	7,3	7,4	7,8	7,7	8,3	11,9	45,3	—	—	—
Toluol . . .	12,0	11,7	11,6	12,1	12,2	11,7	4,4	9,5	11,0	22,3	—
o-Xylol . . .	8,7	8,6	8,6	8,7	8,7	8,6	8,6	3,7	45,8	—	—
m-Xylol . . .	8,1	8,0	8,1	8,3	8,4	7,6	6,8	3,7	—	—	—
p-Xylol . . .	7,9	7,7	7,8	8,1	8,0	8,6	7,9	5,2	—	—	—
Diphenyl . . .	—	—	9,4	9,5	9,3	8,8	8,9	1,5	1,5	0,0	—
Stilben . . .	—	—	8,9	9,3	9,2	7,3	0,4	5,2	14,0	—	—
Trimethyl-äthylen .	14,2	12,1	12,6	11,6	-9,7	-69	+31	+106	—	—	—
$\alpha$ -Methyl-äthylen .	14,0	12,2	12,2	12,4	7,6	-18	+49	—	—	—	—
Anthracen .	—	—	—	—	—	6,2	0,9	-39	+33	—	—
Naphthalin .	—	6,7	6,6	6,3	6,4	6,8	5,9	3,3	-14	+3	—
Benzol . . .	11,9	11,7	10,8	12,1	12,7	13,0	3,1	3,9	6,9	4,92	-23

2. Auch bei den Stoffen dieser Gruppe ändert sich der Druck mit wachsender Temperatur zuerst linear. Dann folgt aber ein Temperaturgebiet (400—500°) langsamerer Drucksteigerung, in dem Kondensationsreaktionen in den Kohlenwasserstoffen stattfinden. Dem Gebiet verlangsamter Drucksteigerung folgt schließlich ein Gebiet schnellerer Druckerhöhung, das nicht bei allen Stoffen dieser Gruppe erreicht wurde; beim Toluol und o-Xylol tritt es bei 600° ein. Zu dieser Gruppe gehören: Toluol, o-, m-, p-Xylol, Diphenyl, Stilben.

3. Bei den Stoffen dieser Gruppe wächst der Druck zunächst ebenfalls linear mit der Temperatur an. Dann aber geht der Druck bei wachsender Temperatur durch ein Maximum, dem bei weiterer Temperaturerhöhung ein schneller Druckanstieg folgt. Diese Stoffe sind Trimethyläthylen,  $\alpha$ -Methyläthylen, Anthracen, Naphthalin, Benzol. Beim Benzol liegt das letzte Wiederansteigen des Druckes über 700°. Die Temperaturen des Druckmaximums liegen bei den Amylenen: Trimethyläthylen und  $\alpha$ -Methyläthylen bei 400° (2000 kg/cm<sup>2</sup> Anfangsdruck), beim Anthracen bei 500°, beim Naphthalin bei 580° und beim Benzol bei 650°.

Beim Öffnen des Stahlzyinders entwichen nach dem Erhitzen brennbare Gase, durch die der Inhalt des Röhrchens entweder voll-

kommen oder teilweise aus diesem in die Apparatur gedrückt wurde, so daß das Endprodukt nur zu kleinen Resten zurückblieb. Von diesen Resten wurde die Dichte bestimmt. Verglichen mit der ursprünglichen Dichte hat diese in allen Fällen erheblich zugenommen, nachdem der betreffende Stoff auf die in der Tabelle 2 angegebene Höchsttemperatur erhitzt worden war.

Tabelle 2

Stoff	$d p/d t$ pro 1 g	Spezifisches Gewicht des Ausgangsstoffes	Gewicht des Reststoffes	Endtemperatur, bis zu welcher erhitzt wurde in °C
Quecksilber . . .	0,20	—	—	704
Äthylalkohol . . .	1,20	—	—	514
Äthyläther . . .	0,99	—	—	435
Cumarin . . .	0,33	0,94 fl.	1,70	485
1, 3, 5-Trimethylbenzol . . .	0,42	0,87	1,93	570
1, 2, 4-Trimethylbenzol . . .	0,44	0,90	—	515
Toluol . . . .	0,43	0,87	1,28	648
o-Xylool . . . .	0,37	0,86	1,04	595
m-Xylool . . . .	0,36	0,86	—	556
p-Xylool . . . .	0,38	0,86	—	545
Diphenyl . . .	0,52	0,99 fl.	1,27	655
Stilben . . . .	0,44	0,97 fl.	1,87	584
Trimethyläthylen . . .	0,48	0,68	1,11	565
$\alpha$ -Methyläthylen . . .	0,51	0,67	—	475
Anthracen . . .	0,39	—	1,22	570
Naphthalin . . .	0,35	0,98 fl.	1,23	635
Benzol . . . .	0,49	0,88	1,60	696

Obwohl Naphthalin und Anthracen nicht besonders hoch erhitzt worden waren (Tabelle 2), so waren doch die zurückbleibenden festen Massen schwarz, und bei ihrer Destillation hinterblieben erhebliche Mengen von Kohle. Aus den Rückständen des Benzols und des Naphthalins sublimierten beim Aufbewahren monokline Kriställchen vom Schmelzpunkt 68—70°, die möglicherweise Diphenyl waren.

Zwischen 400 und 500° findet bei den untersuchten Kohlenstoffverbindungen entweder eine Zersetzung unter Gasentwicklung statt, oder es tritt eine Polymerisation ein, der eine stärkere Gasentwicklung folgt. In einzelnen Fällen führt die Volumenverkleinerung infolge der Polymerisation sogar zu einem Sinken des Druckes bei steigender Temperatur.

**Göttingen, Institut für Physikalische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1932.

## Über Molekular- und Atomvolumina. 42<sup>1)</sup>

### Revision der Dichten von Aluminiumhalogeniden

Nach Versuchen von OTTO HÜLSMANN

Mitgeteilt von WILHELM BILTZ

Mit 2 Figuren im Text

Umfassende Arbeiten des Instituts über die Chemie und Physik der Aluminiumhalogenide hatten den von W. BILTZ und A. VOIGT<sup>2)</sup> aus Leitfähigkeits- und Dichtemessungen gezogenen Schluß völlig bestätigt, wonach kristallisiertes Aluminiumchlorid ein Ionenaggregat ist, geschmolzenes Aluminiumchlorid aber und Aluminiumbromid und -jodid in festem und flüssigem Aggregatzustande aus Molekülen bestehen. Bei den Dichtemessungen am kristallisierten Aluminiumbromid und -jodid waren wir auf ein Verfahren mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit angewiesen gewesen<sup>3)</sup>, das zwar gegenüber den älteren Messungen an diesen Halogeniden einen wesentlichen Fortschritt brachte, aber u. a. wegen etwaiger Benetzungsfehler nicht als Präzisionsverfahren gelten darf; auch fehlten uns noch völlig Tieftemperaturmessungen. Wir haben daher die Messungen nach dem gasvolumetrischen Verfahren einer Nachprüfung unterzogen. Unsere älteren Werte für Chlorid und Jodid haben sich im wesentlichen als zutreffend erwiesen; am Bromidwerte ist eine nennenswerte Korrektur anzubringen. Die allgemeine Sachlage und die von BILTZ und VOIGT gezogenen und durch unsere anderweitigen Untersuchungen erhärteten Schlüsse werden dadurch nicht betroffen, aber einige kleinere Unstimmigkeiten beseitigt, die uns schon seit längerem den Bromidwert als nicht ganz zuverlässig hatten erscheinen lassen.

<sup>1)</sup> Abhandl. 41, W. BILTZ u. FR. WEIBKE, Berechnung der Dichten von Gläsern, Glastechn. Ber. im Druck.

<sup>2)</sup> W. BILTZ u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 39.

<sup>3)</sup> W. BILTZ u. W. WEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 258.

Sehr hochwertige Aluminiumbromid- und -jodidpräparate standen uns von der Arbeit W. FISCHER<sup>1)</sup> zur Verfügung, Aluminiumchlorid wurde aus dem von W. FISCHER benutzten Aluminiummetallmuster hergestellt. Alle drei Präparate wurden vor der Messung im Hochvakuum fraktioniert, wobei das Pyknometer selbst zur Aufnahme der Hauptfraktion diente. Das Pyknometer trug dazu statt des Einfülltubus eine Kapillare (vgl. Fig. 1 A), die an das Destillationsrohr angeschmolzen war, und an seinem Boden eine zweite Kapillare, die mit

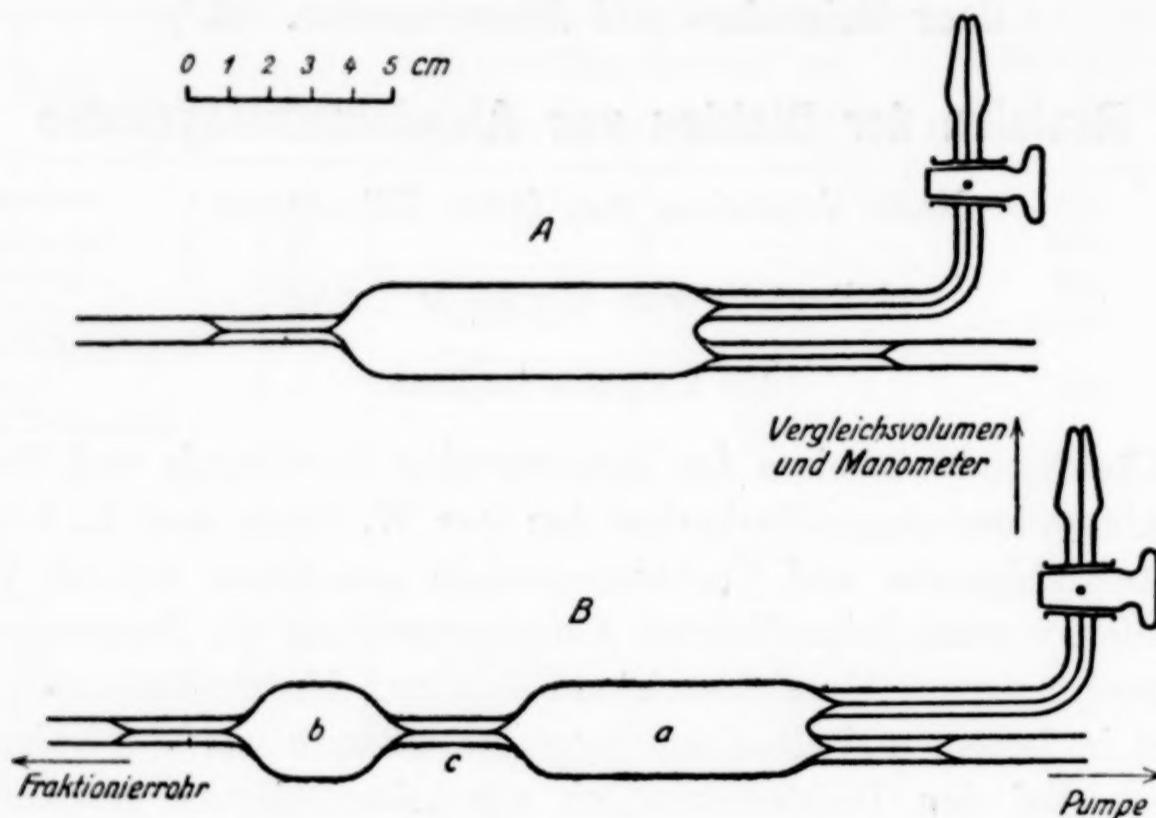


Fig. 1

einer Vorlage zur Aufnahme des Vorlaufes und einer Pumpe in Verbindung stand. Eine besondere analytische Prüfung der Präparate erübrigte sich nach der Art dieser viel bewährten Darstellungsweise. Das Chlorid war schneeweiss, das Jodid überwiegend rein weiß, das Bromid ganz schwach gelblich. Zur Massenbestimmung wurde das Pyknometer mit Inhalt und nach der Messung entleert gewogen. Die Bestimmung des Leervolumens wurde vor der Beschickung mit Substanz vorgenommen und zwar volumetrisch, wobei die eben erwähnten Zu- und Ableitungskapillaren zugeschmolzen waren. Damit man den Raumverlust in Rechnung setzen konnte, der mit dem Abschmelzen der Kapillaren von dem gefüllten Pyknometer verbunden war, hatte man an den Kapillaren Marken angebracht, bei denen dieses Abschmelzen geschah.

Als Füllgas diente Wasserstoff. Eine Korrekturtabelle, die Abweichungen dieses Gases vom Zustande eines idealen betreffend, ist früher<sup>2)</sup> für + 17, - 79 und - 195° mitgeteilt worden; sie wurde für - 183 und - 191° ergänzt, wie folgt:

<sup>1)</sup> W. FISCHER u. O. RAHLFS, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 1; W. FISCHER, ebenda **200** (1931), 334.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, E. WÜNNENBERG, W. FISCHER u. A. SAPPER, Z. phys. Chem. (A) **151** (1930), 6.

Korrekturtabelle für Wasserstoff als Füllgas  
p mm Hg

$k \backslash p$	100	200	300	400	500	600	700	800
$k_{-183}$	0,01	0,04	0,09	0,16	0,24	0,35	0,48	0,62
$k_{-191}$	0,02	0,07	0,16	0,28	0,43	0,61	0,83	1,07

Die Beträge der Tabelle sind den beobachteten Drucken zu addieren. Die Temperatur — 183° liegt dem Boylepunkte schon so nahe, daß die Korrektur für kleine Drucke praktisch verschwindet.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 in der hier üblichen Form wiedergegeben. Die mittleren Fehler der Messungen überschreiten

Tabelle 1.

Stoff	Einwaage in g korr.	$t^{\circ}\text{C}$	Anz. d. Mes- sungen	Dichte g/cm³	Mol- volu- men	$\bar{A} \text{ } \%^1)$	$\alpha \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10^5$ KLEMM <sup>2)</sup>
I. Präparat	40,1743	+ 17	8	2,465	54,09	0,2	7	6
	40,1743	— 78	8	2,481	53,74	0,2	6	
	40,1743	— 183	6	2,497	53,41	0,3	3	
		— 273	—	2,50	53,3	—		
$\text{AlBr}_3$	21,6229	+ 18	6	3,205	83,22	0,6	40} 27	28
	21,6229	— 78	7	3,330	80,09	0,6		
	21,6229	— 192	6	3,387	78,75	0,9		
		— 273	—	3,42	78,0	—		
$\text{AlJ}_3$	35,2672	+ 17	7	3,948	103,3	0,4	23	20
	35,2672	— 78	8	4,032	101,1	0,5		
	35,2672	— 183	8	4,112	99,15	0,5		
		— 273	—	4,15	98,3	—		

nicht einige Zehntel pro Mille. Die aus den Tieftemperaturmessungen folgenden kubischen Ausdehnungskoeffizienten sind im Einklange mit den von W. KLEMM, W. TILK, und S. v. MÜLLENHEIM<sup>2)</sup> (vgl. die letzte Spalte der Tab. 1) für Temperaturgebiete zwischen + 20 und + 80° bzw. + 120° gefundenen; bei  $\text{AlBr}_3$  scheinen die Einzel- $\alpha$ -Werte durch einen geringen Meßfehler (wahrscheinlich bei — 78°) etwas entstellt; der mittlere  $\alpha$ -Wert stimmt gut zu dem nach KLEMM. Das wesentlichste Ergebnis von KLEMM, wonach Aluminiumchlorid einen kleinen  $\alpha$ -Wert besitzt, während die Ausdehnung der beiden anderen Halogenide der relativ großen Temperaturempfindlichkeit anderer

<sup>1)</sup>  $\bar{A} = \sqrt{\frac{\sum A^2}{n(n-1)}}.$

<sup>2)</sup> W. KLEMM, W. TILK u. S. v. MÜLLENHEIM, Z. Elektrochem. 34 (1928), 524; Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 11.

Molekülgitterräume entsprach, gibt sich auch hier zu erkennen. Die Nullpunktsvolumina, die mit der Hälfte der niedrigsten beobachteten  $\alpha$ -Werte extrapoliert sind — bei  $\text{AlBr}_3$  wurde der betreffende Wert geschätzt —, können von der Wirklichkeit nur um wenige Einheiten der letzten Ziffer abweichen.

Die Ergebnisse geben zu folgenden Bemerkungen Anlaß:

1. Beim Vergleiche mit älteren Messungen findet sich die bereits erwähnte Abweichung beim Bromid:

	Molvolumina		
	Gasvolumetrische Messung bei 17—18°; HÜLSMANN	Pyknometrische Messung bei 25° nach W. WEIN	Pyknometrische Messung bei 25° nach E. KEUNECKE <sup>1)</sup>
$\text{AlCl}_3$	54,1	54,7 (unter Toluol)	54,6 (unter Petroleum)
$\text{AlBr}_3$	83,2	88,7 (unter Hg)	—
$\text{AlJ}_3$	103,3	102,5 (unter Hg)	—

Wie Fig. 2 zeigt, bleibt bei der Zuordnung der korrigierten Werte zu den Räumen der Kaliumhalogenide noch immer eine schroffe Ab-

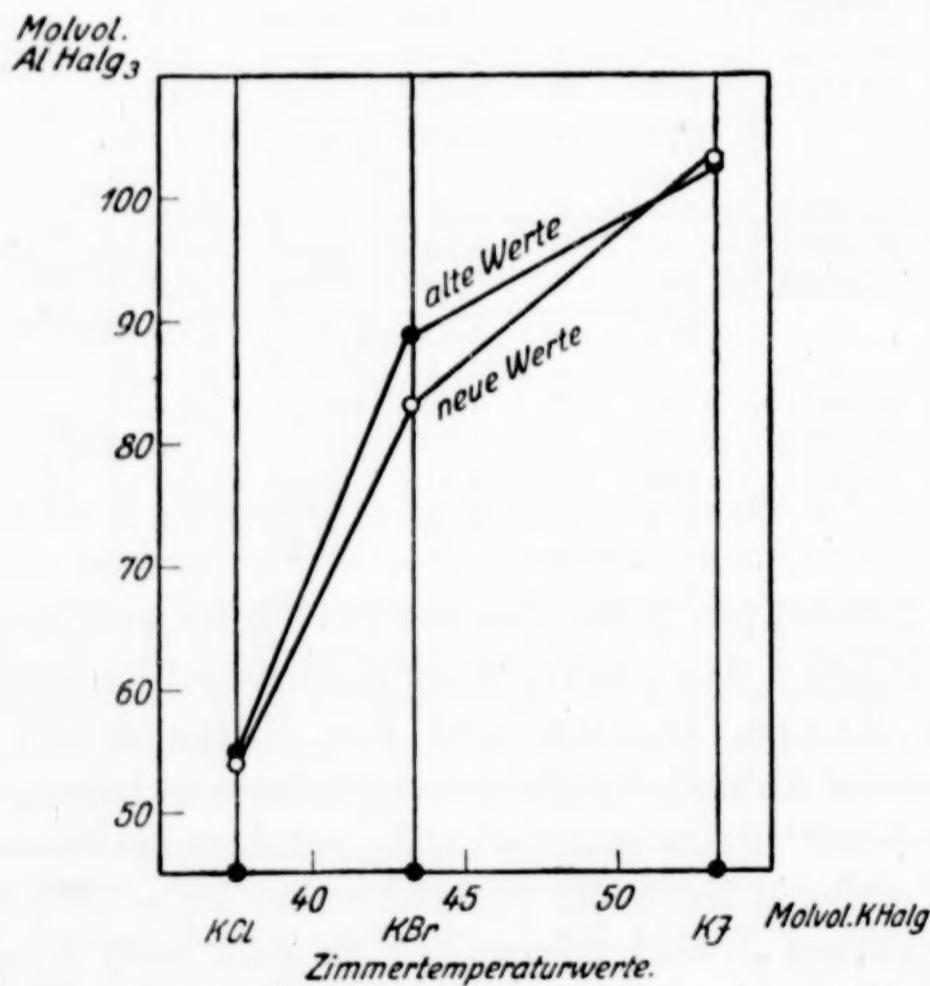


Fig. 2

weichung von der Linearbeziehung bestehen; der Raum vom Chlorid erscheint vergleichsweise viel zu klein.

2. Aus den neu bestimmten Zimmertemperaturwerten (17—18°) und den von KLEMM für das Hochtemperaturgebiet angegebenen

<sup>1)</sup> W. BILTZ u. E. KEUNECKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **147** (1925), 186.

Ausdehnungskoeffizienten wurden die Volumina der festen Stoffe beim Schmelzpunkte bestimmt. Die Volumina der Schmelzen beim Schmelzpunkte ergeben sich aus den älteren Messungen von VOIGT.<sup>1)</sup> Hiernach kann man die folgenden Quotienten bilden:

MV fest, Zimmertemperatur MV flüssig, Schmelzpunkt	MV fest, Schmelzpunkt MV flüssig, Schmelzpunkt
AlCl <sub>3</sub> 0,54	0,54
AlBr <sub>3</sub> 0,82	0,84
AlJ <sub>3</sub> 0,82	0,85

Die Quotienten für AlBr<sub>3</sub> und AlJ<sub>3</sub> stimmen überein und ordnen sich den von KLEMM für Molekülschmelzen und Übergangsglieder genannten Werten 0,85—0,82 bzw. 0,88—0,86 bestens zu. In der fast 100%igen Ausdehnung von Aluminiumchlorid spricht sich der bekannte Zustandwechsel dieses Stoffes aus.

3. W. KLEMM hat mit E. TANKE<sup>2)</sup> die Raumbeanspruchung von Ammoniak in den Ammoniakaten der Aluminiumhalogenide dadurch ermittelt, daß er die gemessenen Molekularvolumina der Ammoniakate um die Räume verkleinerte, die die ammoniakfreien Salze in den Zuständen einnehmen, die den Zuständen des Ammoniakates entsprechen. Einige Unstimmigkeiten, die sich dabei ergaben, sind durch die Benutzung der neuen Raumwerte behoben, worüber W. KLEMM soeben berichtet hat<sup>3)</sup>, und der Anschluß an das früher von W. BILTZ<sup>4)</sup> veröffentlichte Material ist hergestellt.

#### Anhang, die physikalische Einheitlichkeit kristallisierten Aluminiumchlorids betreffend

A. SMITS, J. L. MEYERING und M. A. KAMERMANS<sup>5)</sup> deuten gewisse Erscheinungen beim Verdampfen kristallisierten Aluminiumchlorids dahin, das normale Aluminiumchlorid sei ein Gemisch zweier Modifikationen von verschiedenen Dampfdrucken. W. FISCHER, der sich in dem hannoverschen Laboratorium mit den gleichen Dampfdruckmessungen beschäftigt hat<sup>6)</sup>, regte die Frage an, ob frisch hergestellte Fraktionen reinen Aluminiumchlorids verschiedene Dichten

<sup>1)</sup> W. BILTZ u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1923), 52.

<sup>2)</sup> W. KLEMM u. E. TANKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 355.

<sup>3)</sup> W. KLEMM, W. TILK u. H. JACOBI, Ammoniakate der Galliumhalogenide, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 187.

<sup>4)</sup> W. BILTZ, Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math. phys. Kl., 16. Juli 1926, S. 52.

<sup>5)</sup> A. SMITS, J. L. MEYERING u. M. A. KAMERMANS, Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **34** (1931), 1327.

<sup>6)</sup> W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 1.

besitzen. Wenn man diese Frage bejahen könnte, so würde dies für die eben genannte Annahme sprechen. Die Versuche wurden in einem in Fig. 1 B (S. 372) abgebildeten zweiteiligen Pyknometer vorgenommen. Zunächst wurde, wie früher, der Raum *a* mit einer beträchtlichen Menge Aluminiumchlorids (etwa 16,5 cm<sup>3</sup>) gefüllt, wobei der Raum *b* warm und aluminiumchloridfrei gehalten wurde; ein Vorlauf wurde beim Einsublimieren nach der Richtung zur Pumpe entfernt; *a* und *b* wurden zugeschmolzen. Die Dichtebestimmung wurde am nächsten Tage ausgeführt; man fand  $d_{18^\circ} = 2,457$  (vgl. Tabelle 2 Nr. 1). Nun wurde im Hochvakuum, das jetzt von der

Tabelle 2

Nr. der Mess.-Reihe	Einwaage in g korrig.	$t^\circ \text{ C}$	Anzahl der Messung.	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Molvolumen	$\bar{\Delta} \text{ \%}$
1	41,3883	18	6	2,457	54,27	0,2
2	28,4628	19	6	2,455	54,31	0,1
3	28,4628	19	5	2,455	54,31	0,1

Seite der manometrischen Meßvorrichtung aus hergestellt worden war, etwa ein Drittel der Substanz nach *b* sublimiert und dieser Raum bei *c* von dem Hauptraume des Pyknometers getrennt. Unmittelbar darauf wurde eine Dichtemessung am rückständigen Chlorid ausgeführt, das nunmehr evtl. eine schwerer flüchtige Modifikation des Präparates angereichert enthalten konnte. Man fand 2,455 (Tabelle 2 Nr. 2); man hätte annehmen können, daß nach einiger Zeit die physikalische Beschaffenheit des Rückstandes gewechselt hätte; aber 24 Stunden später fand man wiederum 2,455 (Tabelle 2 Nr. 3). Die Dichten weichen ein wenig von der in Tabelle 1 mitgeteilten ab, aber unter sich sind sie gleich, worauf es in diesem Zusammenhange nur ankommt. Unsere Versuche haben also keine Anhaltspunkte für die Annahme verschiedener Modifikationen von Aluminiumchlorid ergeben, womit eine solche Annahme indessen nicht widerlegt ist; es könnte sein, daß eine Dichtemessung einen zu unempfindlichen Indikator für die vermuteten Unterschiede vorstellt.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie,**  
**Göttingen, Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1932.

## Über Molekular- und Atomvolumina. 43<sup>1)</sup>

### Tieftemperaturdichten kristallisierter Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und verwandter Stoffe

Von WILHELM BILTZ und OTTO HÜLSMANN.

Mit 3 Figuren im Text

In dem Oxydkapitel unserer Volumchemie waren noch einige Lücken auszufüllen, die sehr bekannte Stoffe betrafen. Dies geschah auf gasvolumetrischem Wege in der hier üblichen Weise.

#### Präparatives

**Salpetersäure.** Eine etwa 99%ige chlorfreie Salpetersäure des Handels wurde durch Hindurchleiten eines Luftstroms fast völlig entfärbt und durch fraktioniertes Kristallisieren in einem Kältebade von  $-50^{\circ}$  weiter konzentriert. Man ließ dazu die Säure in dem mit einem Pentanthermometer versehenen Gerät, Fig. 1, zur Hälfte erstarren, entfernte den flüssig gebliebenen Anteil durch den Hahn  $H$ , gab neue Säure hinzu und wiederholte das Ausfrieren, Abgießen und Zufügen neuer Säure viermal. Schließlich wurde die schneeweisse

Salpetersäurekristallmasse fraktioniert aufgetaut und das zuerst geschmolzene weggeschlossen. Das so erhaltene Präparat I schmolz bei  $-43$  bis  $-41^{\circ}$ ; ein noch weiter fraktioniertes Präparat II schmolz bei  $-42,5$  bis  $-41,0^{\circ}$ . Einen nennenswerten Unterschied in der Dichte brachte diese weitere Reinigung nicht. Der neueste Literaturwert des Salpetersäure-Schmelzpunktes<sup>2)</sup> liegt bei  $-41,1^{\circ}$ . Zur Dichtemessung

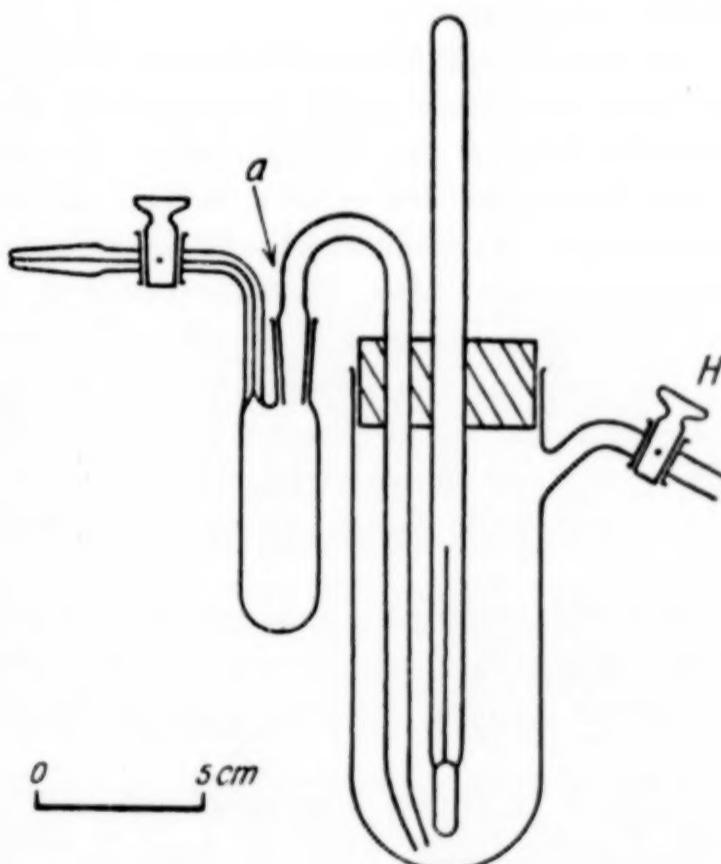


Fig. 1

<sup>1)</sup> Abhandlung 42, vgl. voranstehend.

<sup>2)</sup> Chem. Zbl. 1930, I, 1110.

wurde die Salpetersäure aus dem Kristallisiergefäß durch Anlegen eines Überdruckes bei  $H$  in das bei  $a$  angesetzte Pyknometer getrieben. Bei der Handhabung der Salpetersäurekristalle im Pyknometer war darauf zu achten, daß die Substanz stets tiefgekühlt blieb; andernfalls entstanden Dämpfe, die das Fett der Hähne oder das Quecksilber des Manometers angriffen. Aus diesem Grunde wurde auch auf eine Dichtemessung bei  $-78^{\circ}$  verzichtet, und nur eine solche bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs ausgeführt.

Jodsäure wurde nach H. und W. BILTZ, Übungsbeispiele<sup>1)</sup> hergestellt, aus 20%iger Salpetersäure umkristallisiert und durch Titrieren auf Reinheit geprüft; man fand 100,3%. Jodpentoxyd wurde durch Entwässern dieser Jodsäure bei  $200^{\circ}$  nach MOLES<sup>2)</sup> erhalten; nach der jodometrischen Prüfung war das Präparat 100,0%ig.

Glasige Metaphosphorsäure wurde nach TAMMANN<sup>3)</sup> dargestellt. Man oxydierte zunächst eine filtrierte, nicht allzu starke<sup>4)</sup> Lösung von Phosphorpentoxyd in Wasser mit Salpetersäure in einer Quarzschale, um etwa vorhandene niedere Oxyde zu beseitigen und dampfte die Lösung bis zum Rauchen ein; sie wurde dann nach TAMMANN in einer Goldschale (Platin und Quarz werden zu stark angegriffen) bei  $500^{\circ}$  weiter konzentriert, bis die während des Eindampfens von Zeit zu Zeit entnommenen Analysenproben die Zusammensetzung der Metaphosphorsäure besaßen.  $P_2O_5$  gef. 88,44%; ber. 88,75%. Beim Einschmelzen des Präparates in ein Vorratsrohr zeigte sich dort, wo das Glas heiß geworden war, eine schwach violette Färbung; wahrscheinlich wurden Spuren gelösten Goldes kolloidal ausgeschieden.

Zur Herstellung kristallisierter Orthophosphorsäure wurde [ebenfalls nach einer Arbeitsvorschrift TAMMANN's<sup>3)</sup>] eine, wie soeben beschrieben, vorbehandelte Lösung von  $P_2O_5$  in einer Quarzschale bei  $150-160^{\circ}$  eingedampft und das Konzentrat bei  $-10^{\circ}$  zum Kristallisieren gebracht. Das aus einer Masse durchsichtiger Kristallnadelchen<sup>5)</sup> bestehende Präparat wurde auf Ton im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmelzpunkt: Präparat I  $37-38^{\circ}$ ; Präparat II  $38-39^{\circ}$ . Literaturwert  $36,6^{\circ}$  (BORODOWSKY).

Die Reinheit von Schwefelsäure kontrolliert man nach HANTZSCH<sup>6)</sup> am besten durch den Schmelzpunkt  $+10,46^{\circ}$ . Unsere durch Eintropfen von Wasser in ein pyroschwefelsäurehaltiges Präparat unter dauernder Kontrolle des Schmelzpunktes hergestellte Säure schmolz bei  $+10,3^{\circ}$ . Das Verfahren ist sehr empfindlich.

Schwefeldioxyd wurde mit  $P_2O_5$  getrocknet und fraktioniert destilliert. Die Mittelfraktion wurde verwendet. Schwefeldioxyd konnte nicht im Pyknometer selbst gewogen werden; man überführte es dazu in ein Einschmelzrohr.

<sup>1)</sup> H. u. W. BILTZ, Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, Leipzig (1920), 115; vgl. auch E. MOLES u. A. PEREZ-VITORIA, Z. phys. Chem. (1931), BODENSTEIN-Festband, 583.

<sup>2)</sup> Vgl. Anmerk. 1.

<sup>3)</sup> G. TAMMANN, Journ. prakt. Chem. [2] 45 (1892), 417.

<sup>4)</sup> Beim Filtrieren starker Lösungen dieser Art verkohlt das Filter.

<sup>5)</sup> Die in der Literatur erwähnte „milchweiße“ Modifikation der Phosphorsäure ist uns nicht begegnet.

<sup>6)</sup> A. HANTZSCH, Z. phys. Chem. 61 (1908), 257.

Selendioxyd wurde wiederholt in einem getrockneten Sauerstoffstrom sublimiert. Das Präparat war schneeweiß und enthielt laut Analyse (Selenbestimmung) 99,9% SeO<sub>2</sub>.

Für die Messung von Schwefeltrioxyd und Phosphorpentoxyd kamen mehrere Modifikationen in Frage. Man wählte beim Schwefeltrioxyd die bei +16,9° schmelzende Formart, beim Phosphorpentoxyd einen niedrig sublimierenden Anteil, einen hochsublimierenden und die glasige Modifikation. Im einzelnen verfuhr man wie folgt.

Schwefeltrioxyd, Schmelzpunkt +16,9°. Die Darstellung erfolgte ähnlich wie bei GRAU und ROTH.<sup>1)</sup> Sublimation, Trocknung, Prüfung und Beschickung des Pyknometers fand in ein und demselben Gerät statt (Fig. 2), das von *b* aus

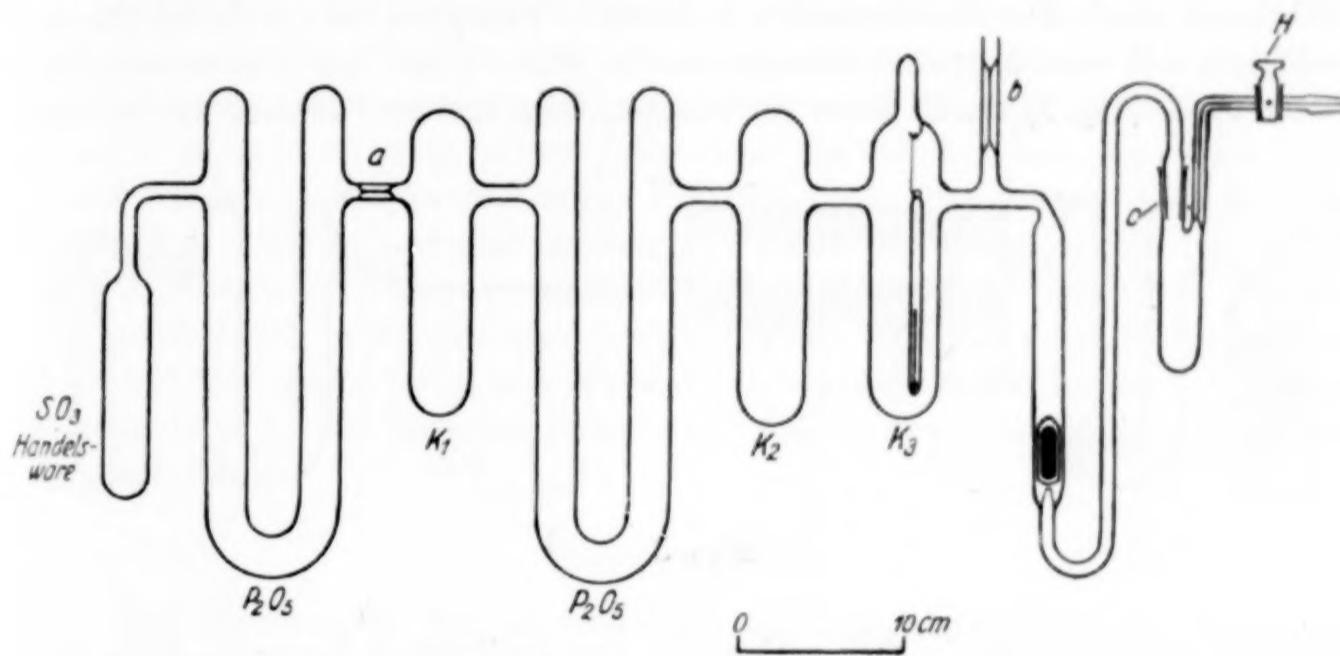


Fig. 2

evakuiert und dort zugeschmolzen wurde. Das Gefäß mit der Handelsware war dabei an ein System von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Röhren und -Kölbchen angeschmolzen. Man sublimierte unter Kühlung mit Kohlensäureschnee-Alkohol<sup>2)</sup> eine hinreichende Menge SO<sub>3</sub> nach K<sub>1</sub>, schmolz bei *a* ab und brachte nun durch tagelang fortgesetztes Hin- und Hersublimieren das Präparat abwechselnd nach K<sub>2</sub> und K<sub>1</sub>, wobei es in dem dazwischenliegenden P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Rohre aufs schärfste getrocknet wurde. Ein Urteil über den Trocknungsgrad gewährte die in K<sub>3</sub> von Zeit zu Zeit vorgenommene Schmelzpunktsbestimmung, zu der ein an einem Platindrahte im Innern von K<sub>3</sub> aufgehängtes Anschützthermometer diente. Der Schmelzpunkt des Reinpräparates lag bei 16,9°; der Literaturwert ist 16,85° (BERTHOUD, 1922). Das für die Messung bestimmte, durch ein Zerschlageventil von der Darstellungsapparatur getrennte Pyknometer wurde zunächst tagelang unter Hochvakuum gehalten, damit das Glas seine Wasserhaut verlor. Dann zertrümmerte man das Ventil, sublimierte das Reinpräparat in das Pyknometer, füllte es von *H* aus mit trockener Luft

<sup>1)</sup> R. GRAU u. W. A. ROTH, Z. anorg. u. allg. Chem. 188 (1930), 173.

<sup>2)</sup> Um Unfälle beim Zusammentreffen von SO<sub>3</sub> mit dem Kohlensäure-Alkoholbade, wie sie bei etwaigem Springen der Glasgeräte sich hätten ereignen können, auszuschließen, wurden die zu kühlenden Gefäße in Messingblechhülsen gesteckt.

und trennte es an der Schliffstelle *c* vom Darstellungsapparat. Diese Schliffstelle und ihr Verschlußstopfen waren mit Fett angedichtet; ein Nachteil ergab sich daraus nicht. Zwischen dem Beschicken des Pyknometers und der Beendigung der Messung wurde das Schwefeltrioxyparäparat nie wärmer als  $-78^{\circ}$ ; eine nachträgliche Modifikationsänderung erscheint demnach ausgeschlossen. Wir stellten auf die beschriebene Weise die beiden Präparate I und II von gleicher Beschaffenheit her.

Phosphorpentoxyd sublimiert im Sauerstoffstrom unterhalb  $300^{\circ}$ , aber die Ausbeute ist nur gering, wenn man von einem Handelspräparat ausgeht. Temperatursteigerung erhöht zunächst die Sublimationsgeschwindigkeit keineswegs; eher ist das Gegenteil der Fall; erst bei Rotglut setzt eine lebhafte Verflüchtigung ein.<sup>1)</sup> Zur Sublimation bei hoher Temperatur diente ein Eisen-schiffchen mit etwa 30 g Handelsware, das in einem Gerät aus schwer schmelzbarem Glase (Fig. 3) durch einen elektrischen Ofen auf  $800^{\circ}$  erhitzt wurde; das

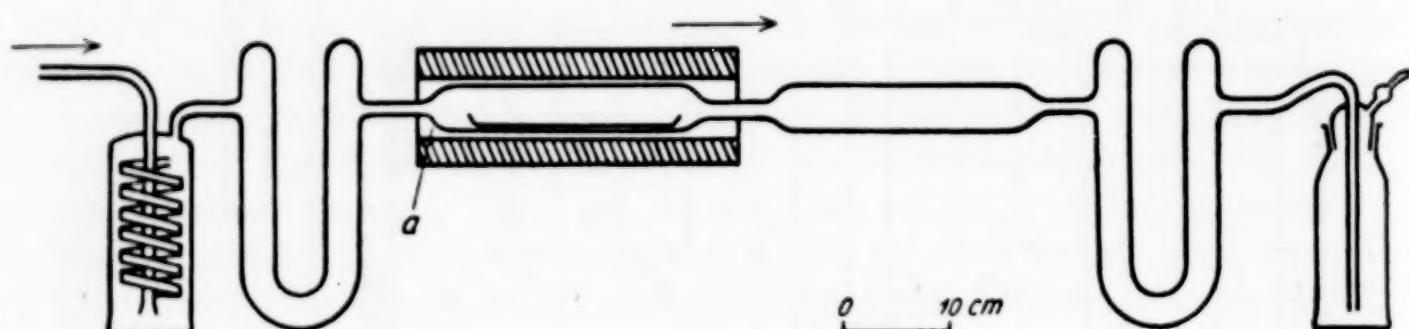


Fig. 3

Sublimat sammelte sich in dem rechts von der Verjüngung liegenden Teile des Sublimationsrohrs, der auf  $500^{\circ}$  gehalten wurde. Im Sublimat fand sich auch ein glasiger Anteil, von dem die sehr schön kristallin angefallene Hauptmenge leicht getrennt werden konnte. Ähnliche Kristalle bildeten sich auch bei der Herstellung des glasigen Phosphorpentoxys (vgl. unten). Diese beiden kristallinen Präparate wurden zur Messung vereinigt. Durch Sublimation bei niedriger Temperatur erhielt man aus je 30 g Handelspräparat bei  $270^{\circ}$  nicht mehr als etwa 2—3 g. Man war also genötigt, zahlreiche Chargen an Handelspräparat zu benutzen. Dazu wurde ein Sublimationsrohr verwendet, das nicht wie in Fig. 3 bei *a* an das Reinigungsgerät für den Sauerstoffstrom angeschmolzen war, sondern mit ihm durch einen Gummistopfen in Verbindung stand. Ein erschöpftes  $P_2O_5$ -Präparat konnte dann im Sauerstoffgegenstrom nach Lösen des Gummistopfens aus dem Sublimationsrohr entfernt und durch ein frisches ersetzt werden.

Um die glasige Modifikation zu erhalten, wurde ein Bombenrohr mit dem bei hoher Temperatur sublimierten  $P_2O_5$  beschickt, evakuiert und 2 Stunden auf  $630$ — $650^{\circ}$  erhitzt. Die Schmelze erstarrte zu einem blasenfreien Glase, das sich beim Zerschlagen des Rohres leicht von der offenbar nicht angegriffenen Wand des Bombenrohrs ablösen ließ. In der Spitze des Rohres hatten sich sehr schöne Kristalle von  $P_2O_5$  gebildet (vgl. oben). Auffällig ist die Widerstands-

<sup>1)</sup> Vgl. dazu besonders J. M. A. HOEFLAKE u. M. F. E. C. SCHEFFER, Rec. trav. chim. Pays-Bas 45 (1926), 191.

fähigkeit des Phosphorpentoxyglases gegen Luftfeuchtigkeit: 4 g glasigen Oxyds in Stücken von 2—4 mm Durchmesser nahmen in feuchter Laboratoriumsluft während 5 Minuten nur 6 mg an Gewicht zu. Ein Umfüllen des Präparats in das Pyknometer machte also gar keine Schwierigkeiten.

Zur Meßtechnik ist im allgemeinen nichts zu vermerken, was nicht in der hier vorangehenden und den früheren Abhandlungen geschildert wäre. Aber die glasige Metaphosphorsäure machte eine besondere Vorkehrung nötig. Abgesehen davon, daß sie flüssig, d. h. etwa 100° heiß, in das Pyknometer gebracht werden mußte und somit die Gefahr des Zerspringens vorlag, haftet sie, wie sich herausstellte, beim Erkalten so fest an der Glaswand, daß sie beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen das Glas zerreißt. Bei einem derartigen Fehlversuch drang das Kältemittel (Kohlensäureschneebad) in die Apparatur bis zum Manometer und machte das Gerät unbrauchbar. Man wog deshalb zunächst die Metaphosphorsäure in einem kurzen und weiten, zugeschmolzenen Jenaer Reagenzglas, öffnete es und schob es in ein unten offenes Pyknometer der üblichen Form ein; unmittelbar darauf wurde das Pyknometer unten zugeschmolzen. Man konnte dann die Messungen bei —78° und —195° vornehmen, wobei nun nicht störte, daß hierbei das die Metaphosphorsäure enthaltende Reagenzglas völlig zersplitterte. Vor der Bestimmung des Leervolumens des Pyknometers löste man die Metaphosphorsäure fort und sorgte dafür, daß sämtliche Glassplitter wieder in das Pyknometer kamen; dann konnte gasvolumetrisch, wie üblich, das zuständige Leervolumen ermittelt werden.

#### Versuchsergebnisse

Die Messungen finden sich mit den Angaben über die Genauigkeit in Tab. 1 nach dem üblichen Schema angeordnet. Die Fehler der Messungen sind im allgemeinen wesentlich kleiner als 1%. Auch bei verschiedenen Präparaten ein und desselben Stoffes, also bei Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäureanhydrid, ist die Übereinstimmung sehr befriedigend. Die bei verschiedenen Temperaturen sublimierten Anteile von Phosphorpentoxyd zeigten dieselben Dichten. Auch die glasige Phosphorsäure, also eine sicherlich ganz verschiedene Erscheinungsform des Stoffes, unterscheidet sich von den kristallisierten Präparaten nur um 1,7% und zwar ist sie engeräumiger; ihre thermische Ausdehnung ist ein wenig geringer, als die der kristallisierten Präparate. Auffällig klein ist der  $\alpha$ -Wert bei glasiger Metaphosphorsäure im Tieftemperaturgebiete. Zur Extrapolation auf den Nullpunkt verwendete man, wie üblich, die bei den tiefsten Meßtemperaturen gefundenen Werte nach Maßgabe der Hälfte des kleinsten gemessenen Ausdehnungskoeffizienten. Bei  $\text{SO}_2$  mußte der Korrekturwert nach dem Schmelzpunkte aus der Beziehung  $\alpha \cdot T_{\text{Schmp.}} \sim 0,1$  geschätzt werden. Ziemlich unsicher wurde die Schätzung bei  $\text{HNO}_3$ ; denn es fragt sich, ob jene Beziehung hier noch einigermaßen gilt.

Tabelle 1.

Stoff	Ein-waage in g	$t^{\circ}\text{C}$	Anzahl der Messg.	Dichte g/cm <sup>3</sup>	MV	$\Delta^{\circ}/\text{oo}$	$\alpha \cdot 10^5$
HNO <sub>3</sub> Präparat I	32,670	-195	7	1,884		0,5	
HNO <sub>3</sub> Präparat II	29,925	-195	7	1,881 <sub>5</sub>		0,4	
		-195	Mittel =	1,883	33,47	—	
		-273	—	1,90	33,1	—	
(HPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> glasig . .	36,150	-78	6	2,176	36,78	0,5	
		-190	7	2,180	36,71	0,4	2
		-273	—	2,18	36,7	—	
HJO <sub>3</sub> . . . . .	62,063	-78	7	4,763	36,94	0,4	
		-190	7	4,823	36,48	0,4	11
		-273	—	4,87	36,1	—	6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Präparat I	41,096	-78	6	2,092 <sub>5</sub>	46,87	0,1	
		-191	4	2,144	45,74	0,1	22
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Präparat II	42,888	-195	4	2,153 <sub>5</sub>	45,54	0,6	
		-273	—	2,16	45,3	—	
		-273	—	2,17	45,1	—	
			Mittel =	2,17	45,2	—	
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Präparat I	15,635	-78	6	2,021	48,51	0,7	
		-195	6	2,061	47,57	0,6	17
Präparat II	22,867	-195	6	2,066	47,45	0,7	
			Mittel =	2,064	47,51	—	
		-273	—	2,08	47,2	—	9
SO <sub>2</sub> . . . . .	33,862	-191	6	1,928	33,23	0,4	
		-273	—	1,95	32,6	—	25
SO <sub>3</sub> Präparat I	29,016	-78	4	2,285	35,04	0,9	
		-183	4	2,354	34,00	0,4	29
		-273	—	2,39	33,5	—	15
Präparat II	45,437	-78	4	2,286	35,02	0,4	
		-190	3	2,356	33,98	0,2	27
		-273	—	2,38	33,6	—	14
SeO <sub>2</sub> . . . . .	50,762	-78	6	4,186	26,56	0,8	
		-195	6	4,231	26,28	0,3	9
		-273	—	4,26	26,1	—	5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> krist.; bei niedriger Temp. sublimiert . . .	13,977	-78	7	2,330	60,96	0,7	
		-195	6	2,378	59,73	0,1	18
		-273	—	2,40	59,3	—	9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> krist.; bei hoher Temp. sublimiert . . .	18,345	-78	5	2,332	60,91	0,7	
		-195	7	2,379	59,71	0,5	17
		-273	—	2,40	59,3	—	9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> glasig . . .	26,125	-78	5	2,382	59,63	1,1	
		-195	4	2,422	58,65	0,7	14
		-273	—	2,43 <sub>5</sub>	58,3	—	7
J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	56,422	-78	5	5,046	66,16	0,8	
		-195	8	5,091	65,58	0,6	8
		-273	—	5,10	65,4	—	4

Einen Vergleich einiger unserer Nullpunktsvolumina mit Beiträgen, die aus Literaturwerten abgeleitet sind, gibt Tab. 2. Sehr

Tabelle 2.

Stoff	MV <sub>0</sub> hier gef.	MV <sub>0</sub> ber.	Art der Berechnung
SO <sub>2</sub>	32,6	32,5	aus $d_{kr.}$ 0,52 und $t_{kr.}$ 157° nach VAN LAAR
SO <sub>3</sub>	33,6	33,0	aus $d_{kr.}$ 0,633 und $t_{kr.}$ 218° nach VAN LAAR
SO <sub>2</sub>	32,6	33,2	aus $d_{Sdp.}$ 1,46 und $t_{Sdp.} - 10^{\circ}$ nach $d_0 \sim 1,32 d_{Sdp.}$
SO <sub>3</sub>	33,6	30,6	aus $d_{fl.}$ (20°) 1,93 und $t_{Sdp.} + 44,5^{\circ}$
HNO <sub>3</sub>	33,1	31,4	aus $d_{fl.}$ (15°) 1,52 und $t_{Sdp.} \sim 80^{\circ}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45,2	49,5	aus $d_{fl.}$ (15°) 1,84 und $t_{Sdp.}$ 332°
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58,3—59,3	58	aus $d_{fest}$ 2,387 bei CLARKE <sup>1)</sup>
SeO <sub>2</sub>	26,1	27	aus $d_{fest}$ 3,95, CLAUSNITZER
J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	65,4	67,5	aus $d_{fest}$ 4,80, BAXTER
HJO <sub>3</sub>	36,1	36,3	aus $d_R$ 4,594, ZACHARIASSEN

befriedigend ist hier, wie früher, der Anschluß an die aus zuverlässigen kritischen Daten abgeleiteten Zahlen (SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub>). Die Berechnung aus der Siedepunktsdichte bei SO<sub>2</sub> führte mit dem LORENZ'schen Faktor 1,41 nicht zum Ziele. Ganz unsicher wurde die Berechnung aus Zimmertemperaturdichten der Flüssigkeiten (SO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); gute Schätzungen erlaubte in einigen Fällen die GRÜNEISEN'sche Regel.

Von den Resultaten, die eine Auswertung des hier vorgelegten Versuchsmaterials liefern, seien die folgenden genannt.

1. Teilt man die Nullpunktsvolumina der nachstehenden Stoffe mit den Zahlen der Sauerstoffatome ( $n$ ), so ergibt sich im Mittel ein Wert, der dem Nullpunktsvolumen des Sauerstoffs, 10,9, nahe kommt. Gegenüber dem 5wertigen Stickstoff, dem 6wertigen Schwefel, dem 5wertigen Phosphor und dem Säurewasserstoff ist somit das Volumen des Sauerstoffs **raumbestimmend**.

	MV <sub>0</sub> /n		MV <sub>0</sub> /n
HNO <sub>3</sub>	11,0	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,8 <sup>2)</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	11,3	SO <sub>3</sub>	11,2
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	11,8	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,8

<sup>1)</sup> Nach einer soeben erschienenen Mitteilung von K. BORANTYNISKI u. A. NOWAKOWSKI, Compt. rend. 194 (1932), 89, ist die Dichte kristallisierten Phosphorpentoxys 2,100. Dieser Wert ist mit unseren Messungen nicht vereinbar. Die Auswertung der von den Verfassern angegebenen Röntgenmessungen war uns nicht möglich, weil diese Angaben offenbar durch einen Druckfehler in sich widerspruchsvoll geworden sind.

<sup>2)</sup> Vgl. W. BILTZ, W. FISCHER, E. WÜNNENBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 193 (1930), 362.

Ein entsprechendes Resultat erhielten wir in der Volumchemie der Oxyde schon früher<sup>1)</sup> und bei den Silikaten.<sup>2)</sup> Unverkennbar ist indessen, wie bei den Derivaten des Stickstoffs, des Vertreters der ersten Periode des Systems, die Volumina relativ klein sind.

2. Nicht zu vernachlässigen gegenüber dem Volumen des Sauerstoffs sind die Volumina der Zentralpartikel  $J^{5+}$ ,  $Se^{4+}$  und  $S^{4+}$ . Man könnte die vorliegenden Messungen unter Zugrundelegung eines Normalsauerstoffvolumens zu einer Abschätzung der Raumbeanspruchung jener Ionen benutzen.

3. Das Volumen der Metaphosphorsäure 36,1 ist wesentlich größer als das der Salpetersäure. Der, wie oben, gebildete Quotient  $MV_0/n$  betrüge 12,0. Wenn man die Abweichung mit der glasigen Beschaffenheit des Präparates in Zusammenhang bringen wollte, so hätte man zu bedenken, daß bei  $P_2O_5$  die glasige Modifikation im Gegenteil engräumiger ist, als die kristallisierte.

4.  $SO_2$  beansprucht fast dasselbe Volumen, wie  $SO_3$ . Eine ähnliche Beziehung findet man beim Vergleichen niederer und höherer Oxyde bekanntlich mehrfach.

5. Wie MOLES<sup>3)</sup> an der Hand von Nullpunktswerten, die damals allerdings noch nicht aus Tieftemperaturmessungen abgeleitet werden konnten, gezeigt hat, ist es nicht tunlich, raumchemisch die normalen Sauerstoffsäuren als „Hydrate“ der Nichtmetalloxyde zu bewerten; das Wasservolumen in Hydraten beträgt 13,7 [BILTZ]<sup>4)</sup> bis 14,3 [MOLES]. Als häufigste Differenz der Raumbeanspruchung von Säure und ihrem Anhydrid ergab sich dagegen nach MOLES der Wert 10. Wir möchten der Schlußfolgerung von MOLES durchaus beipflichten und an Hand der soeben unter 1. erörterten und der früheren Statistik den fraglichen Betrag von etwa 10 mit dem Volumeninkrement des Sauerstoffs allein als wesensverwandt betrachten. Für einen direkten Vergleich von Säure und Anhydrid geben unsere Messungen freilich ein von Spezifitäten nicht hinreichend freies und sicherlich noch viel zu enges Material.

<sup>1)</sup> W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 341.

<sup>2)</sup> W. BILTZ u. A. LEMKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **203** (1932), 343.

<sup>3)</sup> U. a. E. MOLES, An. Soc. Española, Fis. y quim. **23** (1925), 557; E. MOLES u. M. CRESPI, Z. phys. Chem. **130** (1927), 337.

<sup>4)</sup> W. BILTZ, Notiz über das Volumen des Wassers in Calciumsulfathydraten, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 231; Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl. 16. Juni 1926, S. 55.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie. Göttingen, Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1932.

## Über Molybdate und Wolframate einiger Kobalt-Ammoniakkomplexsalze

Von E. NEUSSER

Molybdate von Kobaltkomplexen wurden bisher noch wenig<sup>1)</sup>, Wolframate, wie es scheint, überhaupt noch nicht untersucht. Die vorliegende Arbeit wurde unternommen in der Hoffnung, unter den komplexen Kationen des Kobalts eines zu finden, dessen Molybdat und Wolframat große Löslichkeitsunterschiede aufweisen; dann wäre an eine fällungsanalytische Trennung von Mo und W zu denken gewesen. Die Hoffnung hat sich nicht erfüllt: Alle bisher untersuchten Molybdate bzw. Wolframate sind in ihrem Löslichkeitsverhalten, oft auch äußerlich ungemein ähnlich. Doch hat sich dabei die Gelegenheit ergeben, einige dieser Salze, soweit sie leicht herstellbar sind, kennenzulernen.

Die Herstellung geschah unter Verhältnissen, wie sie bei analytischen Arbeiten auftreten, also so, daß eine verdünnte (0,31-molare) Lösung von Ammonmolybdat bzw. Natriumwolframat zu einer nicht zu konzentrierten, warmen Lösung des Kobaltkomplexsalzes tropfenweise und unter Umrühren hinzugefügt wurde. Die Molybdat- bzw. Wolframatlösung war sehr schwach ammoniakalisch bzw. alkalisch. Wenn sich nicht sofort ein schwer löslicher Niederschlag bildete, wurde stehen gelassen, bis Kristallisation eintrat, dann filtriert, etwas gewaschen und an der Luft getrocknet. Wo ein anderer Weg eingeschlagen wurde, ist das bei der Beschreibung der betreffenden Verbindungen angegeben.

<sup>1)</sup> Außer älteren Arbeiten von W. GIBBS u. F. A. GENTH, Am. Journ. Science [2] **23** (1857), 264; Lieb. Ann. **104** (1857), 169; CARNOT, Compt. rend. **109** (1889), 109; vgl. vor allem PAUL u. SARKAR, Ann. de Chim. [10] **5** (1926), 199; ferner CARNOT, Compt. rend. **164** (1917), 897; Bull. Soc. chim. [4] **21** (1917), 213; O. HASSEL u. G. BÖDTKER NAESS, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1928), 27; PRIYADA RANJAN RAY u. SAILENDRA NATH MAULIK, Journ. Indian chem. Soc. **7** (1930), 607. Die letztgenannte Arbeit, die in einer schwer zugänglichen Zeitschrift erschienen ist, wurde mir durch das Referat im Chem. Zbl. erst bekannt, als der Teil meiner Untersuchungen, der sich mit den Untersuchungen in der genannten Arbeit deckt, schon abgeschlossen war.

Die Analyse geschah in folgender Weise: Zuerst wurde das Kristallwasser aus dem Gewichtsverlust im Schwefelsäureexsikkator bestimmt. Oft entweicht nicht das ganze Kristallwasser oder nur so langsam, daß scheinbar schon Gewichtskonstanz eintrat, obwohl nicht alles Kristallwasser entfernt war. Die gefundenen Zahlen sind daher in einzelnen Fällen zu niedrig. Das Konstitutionswasser der Aquosalze wird auf diese Weise meist nicht erfaßt. — Hierauf wurde mit Schwefelsäure abgeraucht und das entstandene Gemenge  $\text{CoSO}_4 + \text{MoO}_3$  bzw.  $\text{WO}_3$  gewogen. Dieses Gemenge wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und filtriert. Bei den Molybdaten bleibt bei dieser Behandlung nur ein Teil des  $\text{MoO}_3$  am Filter, daher wurde das Filtrat mit einem Überschuß von Schwefelammonium gefällt, filtriert, mit Salpeter- und Schwefelsäure abgeraucht und das  $\text{CoSO}_4$  gewogen;  $\text{MoO}_3$  ergibt sich aus der Differenz. Bei größeren Auswaagen wurde das Kobaltsulfat noch einmal mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, noch einmal mit Schwefelammonium gefällt und in der gleichen Weise weiterbehandelt; denn die einmalige Trennung ist bekanntlich nicht ganz scharf. Bei den Wolframaten wurde einfach das  $\text{WO}_3$  bestimmt, das auf dem Filter zurückblieb. Dieses Verfahren ist nicht ganz korrekt, weil immer eine geringe Menge  $\text{WO}_3$  in Lösung geht, doch genügt seine Genauigkeit zur Bestimmung der atomaren Verhältnisse weitaus. — Das Ammoniak wurde durch Destillation mit Kalilauge bestimmt. Es ist bekannt, daß sich nicht alle Kobaltkomplexsalze mit Kalilauge vollständig zersetzen, die  $\text{NH}_3$ -Bestimmungen sind daher manchmal etwas zu niedrig; doch genügt auch hier die Genauigkeit weitaus zur Aufstellung der Formel. — Wenn andere Bestandteile vorhanden waren (Halogene,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4$ ), so ließen sich diese aus dem Rückstand der Ammoniakdestillation nach dem Filtrieren und Waschen mit heißem Wasser in der üblichen Weise bestimmen. Nitrat oder Nitrit ergibt sich aus der Differenz einer Destillation mit Kalilauge unter Zusatz von DEWARDA-Legierung gegenüber einer solchen ohne diesen Zusatz.

### I. Hexammin-Kobalti-(Luteo-)Salze

Herstellung aus Luteochlorid. Das Molybdat kristallisiert nach einigen Tagen in Form von schönen, gelbbraunen, monoklinen Nadeln aus, die bis 1 cm lang und 3 mm dick werden. Es verwittert sehr rasch an der Luft, daher wurde es nach dem Abfiltrieren der Muttermutterlauge rasch mit Alkohol und Äther gewaschen, kurze Zeit an der

Luft getrocknet und bis zur Analyse in Glasröhren eingeschmolzen.  
Die Analyse entspricht der Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :

Co:	Gef.	$14,49\%$	Ber.	$14,36\%$
$\text{NH}_3$ :		$24,60\%, 25,09\%$		$24,88\%$
$\text{MoO}_4$ :		$38,87\%$		$38,96\%$
Cl:		$8,54\%$		$8,65\%$
$\text{H}_2\text{O}$ :		$12,71\%, 12,89\%$		$13,15\%$

Analyse eines Präparates, das vollständig verwittert war<sup>1)</sup>:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4\text{Cl}$ :		
Co:	Gef.	$16,99\%$
$\text{NH}_3$ :		$28,51\%$
$\text{MoO}_4$ :		$44,65\%$
Cl:		$9,86\%$
	Ber.	$16,54\%$
		$28,65\%$
		$44,87\%$
		$9,94\%$

Dieses Salz entspricht dem Jodid  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{MoO}_4\text{J}$  von HASSEL und BÖDTKER NAESS (l. c.).

Ganz analog entsteht das Wolframat. Es bildet orangegelbe, kleine Kristallschuppen und ist immer kristallwasserfrei. Formel  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_4\text{Cl}$  laut Analyse:

Co:	Gef.	$12,98\%, 13,29\%$	Ber.	$13,26\%$
$\text{NH}_3$ :		$22,50\%$		$22,98\%$
$\text{WO}_4$ :		$56,24\%, 56,28\%$		$55,78\%$
Cl:		$8,08\%$		$7,98\%$

Diese beiden Salze sind verhältnismäßig leicht löslich, nur wenig schwerer als das Chlorid.

Einmal entstanden aus konzentrierter, neutraler Lösung des Chlorids bei einem Überschuß von Molybdat bzw. Wolframat Körper, die sich schon rein äußerlich von den eben beschriebenen unterschieden (hell orangegelbe, kristallinische Pulver). Eine Wiederholung unter gleichen Verhältnissen lieferte wieder nur die oben beschriebenen Cl-haltigen Salze. Die (wegen Materialmangel leider nicht ganz vollständige) Analyse ergab, daß beide Körper chlorfrei sind und daß das atomare Verhältnis Co zu Mo bzw. W 1 : 2 sein muß. Das Molybdat ist nicht rein, doch wird man seine Existenz wohl nicht bezweifeln können, da das analoge Wolframat vollkommen rein erhalten werden konnte.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{MoO}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{WO}_4)_2\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Co:	Gef. $12,07\%$	Ber. $11,19\%$
$\text{NH}_3$ :	$21,99\%$	$19,38\%$
$\text{MoO}_{15}$ :	$56,30\%$	$59,18\%$
$\text{H}_2\text{O}$ :	—	$10,25\%$
Co:	Gef. $8,49\%$	Ber. $8,38\%$
$\text{NH}_3$ :		$14,66\%$
$\text{W}_2\text{O}_{15}$ :		$68,98\%$
$\text{H}_2\text{O}$ :		—
		$7,68\%$

HASSEL und BÖDTKER NAESS (l. c.) beschreiben noch das normale Molybdat  $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , das sie direkt aus  $\text{CoCO}_3$

<sup>1)</sup> Dieses Präparat ließ ich längere Zeit an der Luft liegen, weil mir noch nicht bekannt war, daß es sein Kristallwasser so leicht verliert.

+ MoO<sub>3</sub> und Ammoniak (unter Zusatz von Jod) erhielten. Auffallend in ihren Angaben ist, daß dieser Körper rotviolett ist, während doch sonst die Luteosalze alle orangegelb sind. Es wird nur eine Ammoniak- und Wasserbestimmung mitgeteilt. Es ist jedenfalls zu bedauern, daß nicht wenigstens noch eine Kobaltbestimmung vorliegt, damit das Verhältnis Co : NH<sub>3</sub> = 1 : 6 sichergestellt ist.

## II. Aquopentammin-Kobalti-(Roseo-)Salze

Die Molybdate dieser Gruppe wurden ausführlich von PAUL und SARKAR (l. c.) untersucht.<sup>1)</sup> Der Zweck ihrer Arbeit war, möglichst alle Körper, die sich unter den verschiedensten Bedingungen von Konzentration und Acidität bilden, zu erfassen. Daher deckt sich nur das von ihnen erhaltene normale Molybdat mit einem der von mir erhaltenen Körper, die alle nur aus verdünnten Lösungen hergestellt wurden. Außer aus Lösungen von Roseochlorid, Sulfat und Nitrat erhielt ich infolge Hydrolyse auch aus Bromopentammin-, Nitratpentammin- und Sulfatpentamminsalzen Aquomolybdate von verschiedener Zusammensetzung und von wechselndem Reinheitsgrad. Es sind das alles blaustrichig hellrote Substanzen, in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter löslich in konzentriertem Ammoniak. Durch Umkristallisieren aus stark ammoniakalischer Lösung erhält man nicht reinere Produkte. Am besten definiert sind folgende zwei Körper:

### Das normale Molybdat [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Co:	Gef. 15,22%	Ber. 14,68%
NH <sub>3</sub> :	21,32%	21,16%
H <sub>2</sub> O:	(1,95%)	4,48%
MoO <sub>4</sub> :	59,3%	59,68%

### [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · (Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O

Co:	Gef. 9,94%	Ber. 10,13%
NH <sub>3</sub> :	—	14,63%
Konst.-H <sub>2</sub> O:	—	3,10%
Mo <sub>5</sub> O <sub>18</sub> :	65,3%	65,95%
Krist.-H <sub>2</sub> O:	6,23%	6,19%

<sup>1)</sup> Die Analysenmethoden von PAUL u. SARKAR sind, begreiflicherweise, so gewählt, daß man mit möglichst wenig Einwaage auskommen kann. Doch sind gegen die Co-Bestimmung (Kochen mit KOH, filtrieren und behandeln des Rückstandes mit Jodkali und Schwefelsäure, titrieren des ausgeschiedenen Jods) ernstliche Einwände zu machen: Das Kobaltoxyd, das beim Kochen mit KOH zurückbleibt, läßt sich nicht vollständig durch Waschen vom Molybdat reinigen und ist wohl kaum definiertes Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bei kleinen Einwaagen ergibt sich ein Thiosulfatverbrauch von nur einigen wenigen Kubikzentimetern; wenn dann daraus Formeln abgeleitet werden, wie z. B. [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub> · 5[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], so wirkt das geradezu beängstigend.

(Die für  $H_2O$  unter „Gef.“ angegebenen Zahlen geben die Wassermenge an, die über Schwefelsäure entweicht.)

Das zweite Molybdat ist unsicher, weil nur wenig Material zur Analyse da war; die Analyse ist daher auch nicht vollständig.

Auch die Wolframate entstehen nicht nur aus Roseochlorid oder Nitrat, sondern auch aus Bromopentammin-, Nitratpentammin- oder Sulfatpentamminsalzen durch Hydrolyse. Sie sind etwas dunkler rot als die Molybdate, ebenfalls in Wasser ziemlich schwer, in Ammoniak leichter löslich. Durch Hydrolyse entstanden, bilden sie auf der Oberfläche der Lösung eine Haut, die getrocknet den Eindruck von schuppenförmigen Kristallen macht. In Wirklichkeit handelt es sich aber meist nicht um reine Körper. In reinem Zustand wurden erhalten:

**Das normale Wolframat  $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(WO_4)_3 \cdot 3H_2O$ .**

Co:	Gef.	10,35%	Ber.	10,52%
NH <sub>3</sub> :		14,82%		15,18%
WO <sub>4</sub> :		65,4%		66,28%
Gesamt-H <sub>2</sub> O:		7,32%		8,02%

$[Co(NH_3)_5H_2O]_2(WO_4)_2 \cdot W_2O_7 \cdot 6H_2O$

I. II.

Co:	Gef.	8,02%	8,36%	Ber.	8,37%
NH <sub>3</sub> :		—	12,21%		12,09%
Konst.-H <sub>2</sub> O:		—	—		2,56%
W <sub>4</sub> O <sub>15</sub>		69,47%	68,4%		69,30%
Krist.-H <sub>2</sub> O:		7,46%	7,78%		7,68%

(Die für  $H_2O$  unter „Gef.“ angegebenen Zahlen geben die Wassermenge an, die über Schwefelsäure entweicht.)

Das zweite angegebene Wolframat ist wohl sichergestellt, weil es sich wiederholt herstellen ließ. Es bildete sich auch bei einem Versuch, ein „Wolframatosalz“ darzustellen. Es wurde Kobaltnitrat und Ammoniumwolframat unter Zusatz von viel Ammoniak durch Einleiten von Luft oxydiert und dann auskristallisiert gelassen. Es entstand ein Salz von der Zusammensetzung Co = 8,48%, NH<sub>3</sub> = 11,40%, W<sub>4</sub>O<sub>15</sub> = 68,45%, H<sub>2</sub>O = 6,8%. Es ist offenbar nicht ganz rein, entspricht aber doch so ziemlich der Zusammensetzung des zweiten angegebenen Aquowolframates.

### III. Diaquo-Tetrammin-Kobaltisalze

Aus Diaquotetramminchlorid oder Sulfat fallen auf Zusatz von Molybdat oder Wolframat sofort sehr schwer lösliche, hellrote Niederschläge aus. Die Niederschläge konnten nie formelrein erhalten werden, sondern wechseln in ihrer Zusammensetzung je nach der

Menge des zugesetzten Molybdate bzw. Wolframat und nach der Acidität der Lösung. Die Analysen stimmen ungefähr auf die Formeln  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  oder  $6\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{WO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , doch ergaben sich im Gehalt an  $\text{MoO}_4$  oder  $\text{WO}_4$  Abweichungen bis zu 4%.

Es wurde auch versucht, aus dem Diaquotetrammin-Wolframat durch Erhitzen auf  $110^\circ$  ein Wolframatosalz zu machen. Tatsächlich schlägt die Farbe, wenn gerade das gesamte Wasser entwichen ist, in Blau mit einem Stich ins Graue um; auch zerstetzt sich das entstandene Salz selbst bei mehrmaligem Abrauchen mit Schwefelsäure nur sehr schwer. Da jedoch das Ausgangsmaterial nicht rein war, kann auch die entstandene Substanz nicht Anspruch darauf erheben, reines  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{WO}_4]_2 \cdot \text{WO}_4$  zu sein. Doch erscheint die Bildung eines Wolframatosalzes auf diesem Wege möglich.

Überblickt man die Untersuchungen der Abschnitte II und III, so findet man, daß infolge des schwach sauren Charakters der Aquosalze die Produkte, die man mit Molybdaten oder Wolframaten erhält, sich ungemein leicht mit Molybdän- bzw. Wolframsäure verunreinigen. Es ist sehr schwer, wohldefinierte Substanzen zu erhalten. Es wurde daher davon abgesehen, gemischte Aquosalze, also z. B. Chloroaquo- oder Nitroaquosalze zu untersuchen, weil diese vermutlich keine geeigneten Objekte sein dürften.

#### IV. Chloropentammin-Kobalti-(Purpureo-)Salze

Das Molybdat dieser Reihe ist schon lange bekannt.<sup>1)</sup> Molybdat und Wolframat kristallisieren aus verdünnten Lösungen des Chlorids in Form von kleinen, dunkelroten Kristallen aus. Sie sind beide normale Salze und kristallwasserfrei. Sie sind beide in Wasser schwerer löslich als das Chlorid, aber doch noch verhältnismäßig leicht.<sup>2)</sup>

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{MoO}_4$			$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{WO}_4$	
Co:	Gef. 17,28%	Ber. 17,37%	Co:	Gef. 13,93%	Ber. 13,79%
NH <sub>3</sub> :	24,87%	25,07%	NH <sub>3</sub> :	20,36%	19,91%
Cl:	10,18%	10,44%	Cl:	8,22%	8,30%
MoO <sub>4</sub> :	48,3%	47,12%	WO <sub>4</sub> :	57,59%	58,00%

#### V. Bromopentammin-Kobalti-(Bromopurpureo-)Salze und Sulfato-Pentammin-Kobaltisalze

Die Bromopurpureosalze sind alle ziemlich schwer löslich und unterliegen leicht der Hydrolyse. Nach der hier befolgten Dar-

<sup>1)</sup> W. GIBBS u. F. A. GENTH, Am. Journ. Science [2] **23** (1857), 264; Lieb. Ann. **104** (1857), 169. — Ohne Analyse.

<sup>2)</sup> PRIYADA RANJAN RAY u. SAILENDRA NATH MAULIK (l. c.) bezeichnen das Molybdat als unlöslich (in welchem Lösungsmittel?).

stellungsmethode entstanden daher aus Lösungen des Bromids oder Nitrats nur Aquosalze (s. Abschn. II). Selbst aus einer gesättigten Lösung des Sulfats, dessen molare Löslichkeit noch die höchste ist, bildeten sich zwar Br-haltige, aber stark durch Aquosalze verunreinigte Molybdate bzw. Wolframate.

Genau das gleiche gilt für die Sulfato-Pentamminsalze, die aus dem sauren Sulfat unter Zusatz von viel Ammoniak herzustellen versucht wurden. Es tritt rasch Hydrolyse ein, die zu Aquosalzen führt.

#### VI. Nitro-Pentammin-Kobalti-(Xantho-)Salze

Aus Lösungen von Xanthochlorid kristallisieren leicht die normalen Salze, Molybdat und Wolframat, in kleinen, schönen, gelbbraunen Kristallen. Sie sind beide in Wasser ziemlich leicht löslich.

	$[Co(NH_3)_5NO_2]MoO_4$		$[Co(NH_3)_5NO_2]WO_4$	
Co:	Gef. 17,41%	Ber. 16,84%	Co:	Gef. 13,82%
NH <sub>3</sub> :	24,06%	24,32%	NH <sub>3</sub> :	19,61%
NO <sub>2</sub> :	12,84%	13,14%	NO <sub>2</sub>	10,65%
MoO <sub>4</sub> :	45,35%	45,70%	WO <sub>4</sub> :	57,20%
				Ber. 13,46%
				19,44%
				10,50%
				56,60%

Aus den Mutterlaugen des Molybdates bildete sich eine geringe Menge eines violetten, kristallinischen Pulvers. Leider erhielt ich so wenig (0,04 g), daß nur eine angenäherte H<sub>2</sub>O-, Co- und Mo-Bestimmung durchgeführt werden konnte (H<sub>2</sub>O = 0%, Co = 22,9%, MoO<sub>4</sub> = 60,9%). Co und Mo stehen fast genau im atomaren Verhältnis 1 : 1, doch ist der Gehalt an beiden so auffallend hoch, daß nicht einmal mehr für 3 Moleküle NH<sub>3</sub> Platz ist. Die Natur dieses Körpers muß dahingestellt bleiben.

#### VII. Nitrato-Pentammin-Kobaltisalze

Aus einer konzentrierten Lösung des Nitrats kristallisieren die ziemlich schwer löslichen, dunkelroten Salze aus. Bei längerem Stehen tritt Hydrolyse ein (vgl. Abschn. II), daher ist nur die zuerst auskristallisierende Partie brauchbar. Das Molybdat wurde auch von PRIYADA RANJAN RAY und SILENDRA NATH MAULIK (l e.) erhalten. Eine neutrale Lösung des Molybdats gibt mit neutraler Bleiacetatlösung sofort einen Niederschlag von Bleimolybdat, es handelt sich also nicht um ein Molybdatosalz. Das Wolframat ist, abweichend vom Molybdat, ein saures Salz und hat 2 Moleküle Kristallwasser; es konnte davon nur eine geringe Menge und nicht ganz rein erhalten werden.

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{MoO}_4$			$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]\text{W}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Co:	Gef. 16,08%	Ber. 16,11%	Co:	Gef. 8,14%	Ber. 8,16%
NH <sub>3</sub> :	23,44%	23,26%	NH <sub>3</sub> :	12,00%	11,79%
NO <sub>3</sub> :	17,06%	16,94%	NO <sub>3</sub> :	—	8,59%
MoO <sub>4</sub> :	44,16%	43,69%	W <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	67,69%	66,47%
H <sub>2</sub> O:	—	—	H <sub>2</sub> O:	5,30%	4,99%

### VIII. Isorhodanato-Pentammin-Kobaltisalze

Hergestellt aus dem Sulfat. Das Molybdat ist hochrot, das Wolframat dunkelrot. Sie sind beide in Wasser verhältnismäßig leicht löslich. Das Wolframat unterscheidet sich in der Löslichkeit vom Sulfat nicht um sehr viel, es mußte daher zur Reinigung noch aus Wasser umkristallisiert werden und bildete dann Kristallblättchen von mehreren Millimetern Durchmesser. Es sind beides normale Salze mit 2 Mol Kristallwasser. Das Molybdat wurde auch von PRIYADA RANJAN RAY und SAILENDRA NATH MAULIK (l. c.) erhalten.

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CNS}]\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CNS}]\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Co:	Gef. 15,08%	Ber. 14,81%	Co:	Gef. 12,39%	Gef. 12,13%
NH <sub>3</sub> :	21,87%	21,39%	NH <sub>3</sub> :	17,08%	17,52%
CNS:	—	14,59%	CNS:	—	11,95%
MoO <sub>4</sub> :	39,70%	40,17%	WO <sub>4</sub> :	50,88%	51,00%
H <sub>2</sub> O:	8,42%	9,04%	H <sub>2</sub> O:	7,33%	7,40%

### IX. Carbanato-Tetrammin-Kobaltisalze

Da das Molybdat und Wolframat dieser Reihe leichter löslich sind als das Sulfat, führte eine Darstellung aus dem Sulfat in der gewohnten Art nicht zum Ziel. Es wurde daher von dem noch leichter löslichen Chlorid ausgegangen, dieses mit Ammonmolybdat bzw. Natriumwolframat versetzt und dann mit Alkohol gefällt, filtriert und mit Alkohol gewaschen. Das Molybdat bildet kleine, dunkelrote Kristallnadeln, das Wolframat ein dunkelrotes, kristallinisches Pulver. Die Analyse führt bei beiden Salzen auf 2 Mol Kristallwasser, dieses Wasser entweicht aber über Schwefelsäure nicht.

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Co:	Gef. 20,63%, 20,74%	Ber. 20,69%	Ber. 20,69%
NH <sub>3</sub> :	23,58%	—	23,88%
CO <sub>3</sub> :	—	—	21,05%
MoO <sub>4</sub> :	28,07%	—	28,06%
H <sub>2</sub> O:	—	—	6,32%

	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
Co:	Gef. 18,17%	Ber. 17,92%	Ber. 17,92%
NH <sub>3</sub> :	20,98%	—	20,70%
CO <sub>3</sub> :	—	—	18,23%
WO <sub>4</sub> :	37,41%	—	37,68%
H <sub>2</sub> O:	—	—	5,47%

### X. Oxalo-Tetrammin-Kobaltisalze

Herstellung aus dem Chlorid. Beide Salze bilden himbeerfarbene Kristallschuppen, äußerlich zum Verwechseln ähnlich, und sind in Wasser ziemlich leicht löslich. Beide sind kristallwasserfrei.

	$[Co(NH_3)_4C_2O_4]_2MoO_4$		$[Co(NH_3)_4C_2O_4]_2WO_4$
Co:	Gef. 19,45%	Ber. 20,00%	Co: Gef. 17,30%
NH <sub>3</sub> :	23,48%	23,08%	NH <sub>3</sub> : 19,96%
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :	—	29,80%	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : 26,17%
MoO <sub>4</sub> :	26,86%	27,12%	WO <sub>4</sub> : 36,28%
			Ber. 20,08%
			25,95%
			36,57%

### XI. Dinitrotetrammin-Kobalti-(Croceo- und Flavo-)Salze

Die Darstellung der Molybdate und Wolframate wurde aus dem Croceochlorid und aus dem Flavonitrat versucht. Beide Körper jedoch, besonders das Croceochlorid, sind in Wasser so schwer löslich, daß meist wieder nur die Ausgangsstoffe auskristallisierten. Bestenfalls entstanden die Ausgangsstoffe, verunreinigt mit geringen Mengen Molybdat oder Wolframat (so daß z. B. das Atomverhältnis Co:W wie 10:1 oder 25:1 gefunden wurde). Nur in einem Falle bildete sich aus dem Flavonitrat eine geringe Menge eines gelben, ziemlich schwer löslichen Pulvers, dessen Analyse auf die unwahrscheinliche Formel  $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_2MoO_4 \cdot 5H_2MoO_4$  stimmt.

Co:	Gef. 8,60%	Ber. 8,39%
NH <sub>3</sub> :	—	9,67%
NO <sub>2</sub> :	—	13,06%
MoO <sub>4</sub> · 5MoO <sub>3</sub> :	62,72%	62,49%
H <sub>2</sub> O:	6,27%	6,39%

Einige von den beschriebenen Salzen bilden sich ungemein leicht und glatt, andere wieder nur schwierig oder überhaupt nicht rein; die Unterschiede sind sehr groß und auffallend. Besonders leicht bilden sich: die chlorhaltigen Luteosalze, die Chloropurpleosalze, die Xanthosalze, die Isorhodanatosalze und die Oxalotetramminsalze. Man hat den Eindruck, daß letzten Endes sterische Gründe für das Zustandekommen aller dieser Verbindungen maßgebend sind. Doch ist die Regel, die da herrscht, noch nicht durchsichtig. Vielleicht ergibt sie sich, wenn man bedeutend mehr Beobachtungsmaterial anhäuft und systematisch alle Reihen der Kobaltkomplexsalze durchuntersucht. Doch wäre eine solche Arbeit ebenso uferlos wie die Chemie der Kobaltkomplexsalze selbst.

### Zusammenfassung

Es wurden folgende Verbindungen, zum größten Teil zum ersten Male, hergestellt und beschrieben:

- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]MoO<sub>4</sub>Cl·3 H<sub>2</sub>O.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]WO<sub>4</sub>Cl.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6 H<sub>2</sub>O (unrein).
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6 H<sub>2</sub>O.
- \*[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O (?) .
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·6 H<sub>2</sub>O.
- \*[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]MoO<sub>4</sub>.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]WO<sub>4</sub>.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]MoO<sub>4</sub>.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>]WO<sub>4</sub>.
- \*[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>]MoO<sub>4</sub>.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NO<sub>3</sub>]W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2 H<sub>2</sub>O.
- \*[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>CNS]MoO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>CNS]WO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.
- [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·MoO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (?) (Flavosalz).

Die mit einem Stern bezeichneten Verbindungen sind von anderen Autoren zum ersten Male erhalten und beschrieben worden.

Die Arbeit wurde im Laboratorium der Bundes-Realschule Wien XIII ausgeführt. Bei der Herstellung der Präparate wurde ich von meinen Schülern TULLIO CESCA und FRANZ STEINBÖCK in sehr geschickter und fleißiger Weise unterstützt. Die Analysen wurden teilweise im Institut für physikalische Chemie, teilweise im Institut für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien ausgeführt.

**Wien, Juli 1932.**

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1932.

## Register für die Bände 205—207

(Bearbeitet von I. Koppel, Berlin)

### Autorenregister

- Abel, E.**, 1932, **205**, 398. Kristallstruktur der Verbindungen im System Sb-Cd  
(m. J. Adler, F. Halla u. O. Redlich).
- Adler, J.**, 1932, **205**, 398. Kristallstruktur der Verbindungen im System Sb-Cd  
(m. E. Abel, F. Halla u. O. Redlich).
- Archangelskaja, N. K.**, 1932, **206**, 174. Benetzungswärmen von Kohle und Silicagel  
in Mischungen von Wasser und Essigsäureanhydrid (m. B. W. Iljin,  
W. A. Oschmann u. N. L. Rebenko).
- Assarsson, Gunnar**, 1932, **205**, 335. Kristallisation der Calciumaluminatlösungen  
bei 40° C.
- Baumgarten, Paul**, 1932, **207**, 111. Konstitution von Pyrosulfaten, Pyroschwefel-  
säure usw. (zu **205**, 177).
- Beck, G.**, 1932, **206**, 416. Energetische Betrachtungen über die Valenzfelder der  
Ammoniakate.
- Benrath, H.**, 1932, **205**, 417. Polythermen der ternären Systeme:  $\text{CuCl}_2\text{--}(\text{LiCl})_2\text{--H}_2\text{O}$  und  $\text{NiCl}_2\text{--}(\text{LiCl})_2\text{--H}_2\text{O}$ .
- Benze, Berthold**, 1932, **205**, 1. Dampfdrucke und Dampfdichten von Aluminium-  
halogeniden (m. W. Fischer u. O. Rahlfs).
- Bergstrand, Ingemar**, 1932, **205**, 251. Einwirkung von schmelzbaren Reaktions-  
produkten .... auf die Umsetzungsbeträge bei Reaktionen in Pulver-  
gemischen (m. J. A. Hedvall).
- Biltz, Wilhelm**, 1932, **205**, 273. Zustandsdiagramm: Pyrit, Magnetkies, Troilit  
und Schwefeldampf (m. R. Juza).
- 1932, **207**, 61. Tieftemperaturdichten kristallisierten Fluorwasserstoffs und  
kristallisierter Fluoride (m. L. Le Boucher u. W. Fischer).
- 1932, **207**, 113. Rheniumtrioxyd. II. (m. G. A. Lehrer u. K. Meisel).
- 1932, **207**, 371. Revision der Dichten von Aluminiumhalogeniden (m. O. Hüls-  
mann).
- 1932, **207**, 377. Tieftemperaturdichten kristallisierter Salpetersäure, Schwefel-  
säure, Phosphorsäure und verwandter Stoffe (m. O. Hülsmann).
- Bobtelsky, M.**, 1932, **205**, 401. Vanadinsäurereduktion durch Bromwasserstoff in  
konzentriertem Elektrolytmilieu (Schwefelsäure) (m. S. Czosnek).
- 1932, **206**, 113. Komplexe Katalyse; Anwendung auf die Vanadinsäure-  
reduktion durch konzentrierte Salzsäure (m. S. Czosnek).
- 1932, **206**, 161. Oxydation von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff durch  
Wasserstoffperoxyd in konz. Elektrolyten (m. Ch. Radovensky-Cholatnikow).
- Braida, A.**, 1932, **206**, 59. Darstellung, Dampfdrucke und Dichten des  $\text{BF}_3$ ,  
 $\text{AsF}_5$  und  $\text{BrF}_3$  (m. O. Ruff, O. Bretschneider, W. Menzel und H. Plaut).
- Bretschneider, O.**, 1932, **206**, 59. Darstellung, Dampfdrucke und Dichten des  
 $\text{BF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$  und  $\text{BrF}_3$  (m. O. Ruff, A. Braida, W. Menzel u. H. Plaut).
- Britzke, E. V.**, 1932, **205**, 95. Dissoziationsgleichgewichte der Sulfide von Silber,  
Kupfer, Arsen (m. A. F. Kapustinsky).
- Burgers, W. G.**, 1932, **205**, 81. Kristallstruktur des  $\beta$ -Zirkons.
- Centnerszwer, M.**, 1932, **206**, 252. Dunkelblaues Nickeloxyd (m. H. Zyskowicz).
- Czosnek, S.**, 1932, **205**, 401. Vanadinsäurereduktion durch Bromwasserstoff in  
konzentriertem Elektrolytmilieu (Schwefelsäure) (m. M. Bobtelsky).
- 1932, **206**, 113. Komplexe Katalyse; Anwendung auf die Vanadinsäure-  
reduktion durch konzentrierte Salzsäure (m. M. Bobtelsky).

- Dhar, N. R.**, 1932, 206, 171. Reduktion von Kohlensäure, Bicarbonaten und Carbonaten (m. A. Ram).  
 — 1932, 206, 270. Ultraviolette Banden von Formaldehyd.  
 — 1932, 207, 209. Ultraviolettes Spektrum von Schwefelkohlenstoff; Vorkommen der  $\text{CS}_2$ -Linien in der Sonnenatmosphäre.
- Dingmann, Th.**, 1932, 206, 73. Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. X. System Fe-O (m. R. Schenck, Hub. Kirscht u. A. Kortengräber).
- Dreyer, K. L.**, 1932, 205, 77. Wachstumsformen von Metallkristallen (m. G. Tammann).
- Dünwald, H.**, 1932, 205, 205. Thermodynamische Untersuchungen zum System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. II. (Zu W. Krings: 201, 188) (m. C. Wagner).
- Ebert, Fritz**, 1932, 207, 46. Niedrigsiedende Fluoride (m. O. Ruff u. W. Menzel).  
 — 1932, 207, 308. Ternäre Systeme:  $\text{ZrO}_2\text{-ThO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-ThO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-BeO-CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-BeO-CeO}_2$  (m. O. Ruff u. W. Loerpabel).
- Ehrig, Hildegard**, 1932, 206, 385. Verhalten von Metallen gegen Ammoniumsalze (Einfluß von  $\text{NH}_3$ ).
- Elbrächter, A.**, 1932, 207, 268. Verfahren zur Überführung leicht kristallisierender Stoffe in den Glaszustand (m. G. Tammann).
- Elsner v. Gronow, H.**, 1932, 206, 224. Kristallisationsfläche unterkühlter Flüssigkeiten (m. W. Weyl).
- Endres, Günther**, 1932, 205, 321. Basizität der seltenen Erden.
- Ettinger, J.**, 1932, 206, 260. Schmelzkurve im System  $\text{NaNO}_2 + \text{KNO}_2$ .
- Fedotieff, P. P.**, 1932, 206, 263. Schmelzdiagramme der Systeme  $\text{KF-AlF}_3$  und  $\text{LiF-AlF}_3$  (m. K. Timofeff).  
 — 1932, 206, 267. Elektrometallurgie des Aluminiums.
- Fialkow, J.**, 1932, 205, 235. Wirkung von Rhodaniden auf Mercurosalze.
- Fischer, Waldemar M.**, 1932, 205, 309. Valenzverhältnisse der Halogenide der dritten, vierten und fünften Gruppe des periodischen Systems (m. A. Taurinsch).
- Fischer, Werner**, 1932, 205, 1. Dampfdrucke und Dampfdichten von Aluminiumhalogeniden (m. O. Rahlf s u. B. Benze).  
 — 1932, 207, 61. Tieftemperaturdichten kristallisierten Fluorwasserstoffs und kristallisierter Fluoride (m. L. Le Boucher u. W. Biltz).
- Fiszman, Klara**, 1932, 206, 257. Umkehrbarkeit der Reaktion:  $\text{NaNO}_2 + \text{NO}_2 = \text{NaNO}_3 + \text{NO}$  (m. J. Szper).
- Foerster, F.**, 1932, 206, 1. Katalytischer Einfluß der arsenigen Säure auf die Zersetzung von Thiosulfat (m. Gg. Stühmer).
- Franz, H.**, 1932, 206, 129. Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. XI. Einfluß von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (m. R. Schenck u. A. Laymann).
- Fricke, R.**, 1932, 205, 127. Energiedifferenzen verschiedener Formen von krist. Beryllium- und Aluminiumhydroxyd. — Bildungswärmen von krist. Zink- und Berylliumhydroxyd (m. B. Wüllhorst).  
 — 1932, 205, 287. Zersetzungsdrücke kristallisierter Hydroxyde, insbes. von Aluminium und Beryllium (m. H. Severin).
- Funk, H.**, 1932, 205, 361. Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid (Bromid) auf aliphatische Alkohole und Aceton (m. J. Schormüller u. W. Hensinger).
- Gall, H.**, 1932, 206, 369. Hydrazinate einiger Silbersalze (m. H. Roth).
- Garre, B.**, 1932, 205, 42. Aushärtbare Blei-Nickel-Cadmiumlegierungen (m. A. Müller).
- Gawalowski, H.**, 1932, 207, 353. Halogenide der Terbin- und Erbinerdengruppe (m. G. Jantsch, H. Jawurek u. N. Skalla).
- Grüntzig, W.**, 1932, 206, 304. Polymorphensystem natürlicher einsäuriger Triglyceride (m. C. Weygand).  
 — 1932, 206, 313. Alternierende Schmelzpunkte in homologen Reihen (m. C. Weygand).
- Haebler, H.**, 1932, 207, 145. Uran-, Thor- und Lanthannitrid; Bildungswärmen (m. B. Neumann u. C. Kröger).

- Hahn, Friedrich L.**, 1932, 206, 398. Zusammensetzung analytischer Barium-sulfatniederschläge (m. R. Keim).
- Halla, F.**, 1932, 205, 398. Kristallstruktur der Verbindungen im System Sb-Cd (m. E. Abel, J. Adler u. O. Redlich).
- Hamacher, Heinr.**, 1932, 206, 357. System  $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (m. E. Jänecke u. E. Rahlfss).
- Hantzsch, A.**, 1932, 205, 163. Säurehydrate und Hydroxoniumsalze.
- Harlos, W.**, 1932, 207, 242. Sättigungsdrucke des Bortrifluorids (m. E. Pohland).
- Hayek, Erich**, 1932, 207, 41. Basische Zinkchloride.
- Hedvall, J. Arvid**, 1932, 205, 251. Einwirkung von schmelzbaren Reaktionsprodukten .... auf die Umsetzungsbeträge bei Reaktionen in Pulvergemischen (m. I. Bergstrand).
- 1932, 205, 425. Bildungsweise der Kobaltitmodifikation des Rinmangrüns (m. T. Nilsson).
- Heinrich, Fritz**, 1932, 205, 43. Germanate der Alkali- und Erdalkalimetalle (m. R. Schwarz).
- Heller, K.**, 1932, 206, 152. Anreicherung von Kaliumisotopen in Pflanzen (m. C. L. Wagner).
- Henkel, Paul**, 1932, 207, 73. Physikalische Eigenschaften von  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{TeF}_6$  und  $\text{CF}_4$  (m. W. Klemm).
- Hensinger, W.**, 1932, 205, 361. Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid (Bromid) auf aliphatische Alkohole und Aceton (m. H. Funk u. J. Schormüller).
- Heymann, Erich**, 1932, 207, 251. Einwirkung von Kohle auf gelöste Schwermetalle.
- 1932, 207, 257. Osmotische (permutoide) Bindung des Wassers in Oxyhydraten.
- Hoffmann, Josef**, 1932, 205, 193. Bestrahlungs- und Eigenfärbungen sowie Fluoreszenzen verschiedener Gläser.
- Hülsmann, Otto**, 1932, 207, 371. Revision der Dichten von Aluminiumhalogeniden (m. W. Biltz).
- 1932, 207, 377. Tieftemperaturdichten kristallisierter Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und verwandter Stoffe (m. W. Biltz).
- Hüttig, Gustav F.**, 1932, 207, 225. Hydrate, Methanolate und Pyridinate des Zinkoxalats (m. B. Klapholz).
- 1932, 207, 234. Dispersoidanalytische Untersuchungen beim thermischen Zerfall von Zinkoxalat-2-Hydrat (m. Th. Meyer).
- 1932, 207, 273. Naturkonstanten des stabilen Zinkoxyds (m. K. Toischer).
- Ilijin, B. W.**, 1932, 206, 174. Benetzungswärmen von Kohle und Silicagel in Mischungen von Wasser und Essigsäureanhydrid (m. W. A. Oschmann, N. L. Rebenko u. N. K. Archangelskaja).
- Jablezynski, K.**, 1932, 207, 157. Vergiftung und Aktivierung des Zinks (m. J. Kullesza).
- Jacobi, Helmut**, 1932, 207, 177. Bildungswärmen der Galliumtrihalogenide (m. W. Klemm).
- 1932, 207, 187. Ammoniakate der Galliumhalogenide (m. W. Klemm u. W. Tilk).
- Jänecke, Ernst**, 1932, 206, 357. System  $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (m. H. Hamacher u. E. Rahlfss).
- Jander, Gerhart**, 1932, 206, 241. Amphotere Oxyhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. XIV. Chromosalzlösungen (m. W. Scheele).
- Jander, Wilhelm**, 1932, 207, 289. Leitvermögen, Diffusion und Reaktionsvermögen von Magnesium-*ortho*-silicat und Magnesium-*ortho*-germanat im festen Zustand (m. W. Stamm).
- Janitzki, J.**, 1932, 205, 49. Selenigsäure Salze des Natriums und des Kaliums.
- Jantsch, G.**, 1932, 207, 353. Halogenide der Terbin- und Erbinerdengruppe (m. H. Jawurek, N. Skalla u. H. Gawalowski).
- Jawurek, H.**, 1932, 207, 353. Halogenide der Terbin- und Erbinerdengruppe (m. G. Jantsch, N. Skalla u. H. Gawalowski).

- Jung, Walter**, 1932, 206, 125. Elektrometrische Methode zur Bestimmung von Unterphosphorsäure (m. L. Wolf u. L. P. Uspenskaja).
- Juza, Robert**, 1932, 205, 273. Zustandsdiagramm: Pyrit, Magnetkies, Troilit und Schwefeldampf (m. W. Biltz).
- Kapustinsky, A. F.**, 1932, 205, 95. Dissoziationsgleichgewichte der Sulfide von Silber, Kupfer, Arsen (m. E. V. Britzke).
- Karaoglanov, Z.**, 1932, 205, 268. Reaktion zwischen  $\text{PbBr}_2$  und Schwefelionen (m. B. Sagortschev).
- 1932, 207, 129. Fällungsvorgänge. X. Reaktion zwischen Bleiacetat und Jodionen (m. B. Sagortschev).
- Keim, Rudolf**, 1932, 206, 398. Zusammensetzung analytischer Bariumsulfatniederschläge (m. F. L. Hahn).
- Kelmy, Malwine**, 1932, 206, 31. Verbindungen des vierwertigen Urans (m. A. Rosenheim).
- Kirscht, Hub.**, 1932, 206, 73. Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. X. System Fe-O (m. R. Schenck, Th. Dingmann, A. Kortengräber).
- Kiss, Á. v.**, 1932, 206, 196. Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion; Einfluß von Nichtelektrolyten (m. P. Vass).
- Klärding, Josef**, 1932, 207, 246. Röst- und Reduktionsverhalten von Spateisensteinen.
- Klapholz, Bruno**, 1932, 207, 225. Hydrate, Methanolate und Pyridinate des Zinkoxalats (m. G. F. Hüttig).
- Klemm, Wilhelm**, 1932, 207, 73. Physikalische Eigenschaften von  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{TeF}_6$  und  $\text{CF}_4$  (m. P. Henkel).
- 1932, 207, 161. Eigenschaften der Galliumtrihalogenide (m. W. Tilk).
- 1932, 207, 175. Magnetisches Verhalten der Gallium- und Indiumhalogenide (m. W. Tilk).
- 1932, 207, 177. Bildungswärmen der Galliumtrihalogenide (m. H. Jacobi).
- 1932, 207, 187. Ammoniakate der Galliumhalogenide (m. W. Tilk u. H. Jacobi).
- Kortengräber, A.**, 1932, 206, 73. Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. X. System Fe-O (m. R. Schenck, Th. Dingmann u. Hub. Kirscht).
- Krause, Alfons**, 1932, 206, 328. Silberferrite. Alterung des Orthoferrihydroxyds und die Konstitution des Goethits (m. A. Lewandowski).
- Krings, W.**, 1932, 206, 337. Gleichgewicht  $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{Fe}$  und seine Beeinflussung durch Zusätze (m. H. Schackmann).
- Kröger, Carl**, 1932, 205, 369. Heterogene Katalyse binärer Gasreaktionen. I.
- 1932, 206, 289. Heterogene Katalyse binärer Gasreaktionen. II.
- 1932, 207, 133. Lösungswärmen einiger Metalle und Metallnitride in Säuren (m. B. Neumann u. H. Kunz).
- 1932, 207, 145. Uran-, Thor- und Lanthannitrid; Bildungswärme (m. B. Neumann u. H. Haebler).
- Kulesza, J.**, 1932, 207, 157. Vergiftung und Aktivierung des Zinks (m. K. Jabłczynski).
- Kunz, H.**, 1932, 207, 133. Lösungswärmen einiger Metalle und Metallnitride in Säuren (m. B. Neumann u. C. Kröger).
- Kurzen, Fr.**, 1932, 206, 273. Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze. II. (m. R. Schenck u. H. Wesselkock).
- Laymann, A.**, 1932, 206, 129. Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. XI. Einfluß von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (m. R. Schenck u. H. Franz).
- Le Boucher, Leon**, 1932, 207, 61. Tieftemperaturdichten kristallisierten Fluorwasserstoffs und kristallisierter Fluoride (m. W. Fischer u. W. Biltz).
- Lehrer, Gustav Adolf**, 1932, 207, 113. Rheniumtrioxyd. II. (m. W. Biltz u. K. Meisel).
- Lewandowski, A.**, 1932, 206, 328. Silberferrite. Alterung des Orthoferrihydroxyds und die Konstitution des Goethits (m. A. Krause).

- Loerpabel, Wilhelm**, 1932, 207, 308. Ternäre Systeme:  $\text{ZrO}_3\text{-ThO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-ThO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-BeO-CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-BeO-CeO}_2$  (m. O. Ruff u. F. Ebert).
- Löwis of Menar, A. v.**, 1932, 205, 145. Verhalten des Poloniums bei der Kristallisation von Metallen (m. G. Tammann).
- Lund, Almar**, 1932, 205, 87. Pufferwirkung von Wolframatlösungen (m. W. Qvist).
- Meisel, Karl**, 1932, 205, 273. Zustandsdiagramm: Pyrit, Magnetkies, Troilit und Schwefeldampf (m. W. Biltz u. R. Juza).
- 1932, 207, 113. Rheniumtrioxyd. II. (m. W. Biltz u. G. A. Lehrer).
- 1932, 207, 121. Kristallstruktur von Rheniumtrioxyd.
- Menzel, Walter**, 1932, 206, 59. Darstellung, Dampfdrucke und Dichten des  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$  und  $\text{BrF}_3$  (m. O. Ruff, A. Braida, O. Bretschneider u. H. Plaut).
- 1932, 207, 46. Niedrigsiedende Fluoride (m. O. Ruff u. F. Ebert).
- Meunier, Francis**, 1932, 206, 44. Dynamik der thermischen Zersetzung der gelösten Erdalkalicarbonate.
- Meyer, Julius**, 1932, 206, 24. Ester der Fluorsulfonsäure (m. G. Schramm).
- Meyer, Theodor**, 1932, 207, 234. Dispersoidanalytische Untersuchungen beim thermischen Zerfall von Zinkoxalat-2-Hydrat (m. G. F. Hüttig).
- Möller, H.**, 1932, 206, 227. Schwer lösliche Calciumphosphate aus wäßriger Lösung; ihre Beziehungen zu der Apatitgruppe (m. G. Trömel).
- Monossohn, A.**, 1932, 207, 204. Löslichkeit von Kaliumnitrat in flüssigem Ammoniak (m. A. J. Schattenstein).
- Müller, A.**, 1932, 205, 42. Aushärtbare Blei-Nickel-Cadmiumlegierungen (m. B. Garre).
- Murgulescu, J. G.**, 1932, 207, 150. Silberthiosulfate des Ammoniums, Kaliums und Natriums. II. (m. G. Spacu).
- Nagai, Shoichiro**, 1932, 206, 177. Hydrothermale Synthesen von Calciumsilikaten.
- 1932, 207, 313. Hydrothermalsynthese von Calciumhydroaluminaten.
- 1932, 207, 322. Hydrothermale Synthesen von Calciumsilikaten. II.
- Neubert, F.**, 1932, 207, 87. Erholung von der Kaltbearbeitung, beurteilt nach der Änderung der Härte und Auflösungsgeschwindigkeit (m. G. Tammann).
- Neumann, B.**, 1932, 207, 133. Lösungswärmen einiger Metalle und Metallnitride in Säuren (m. C. Kröger u. H. Kunz).
- 1932, 207, 145. Uran-, Thor- und Lanthannitrid; Bildungswärmen (m. C. Kröger u. H. Haebler).
- Neusser, E.**, 1932, 207, 385. Molybdate und Wolframate komplexer Kobaltammine.
- Nilsson, Tage**, 1932, 205, 425. Bildungsweise der Kobaltitmodifikation des Rinman-grüns (m. J. A. Hedvall).
- Oschmann, W. A.**, 1932, 206, 174. Benetzungswärmen von Kohle und Silicagel in Mischungen von Wasser und Essigsäureanhydrid (m. B. W. Iljin, N. L. Rebenko u. N. K. Archangelskaja).
- Petzold, W.**, 1932, 205, 113. Binäres System  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  (m. A. Sieverts).
- Plaut, H.**, 1932, 206, 59. Darstellung, Dampfdrucke und Dichten des  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$  und  $\text{BrF}_3$  (m. O. Ruff, A. Braida, O. Bretschneider, W. Menzel).
- Pohland, E.**, 1932, 207, 242. Sättigungsdrucke des Bortrifluorids (m. W. Harlos).
- Prakash, Satya**, 1932, 205, 241. Peptisation von Ferriarsenat, -phosphat, -wolfaramat und -molybdat durch Ferrichlorid (m. H. P. Varma).
- Qvist, Walter**, 1932, 205, 87. Pufferwirkung von Wolframatlösungen (m. A. Lund).
- Radovensky-Cholatnikow, Ch.**, 1932, 206, 161. Oxydation von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff durch Wasserstoffperoxyd in konz. Elektrolyten (m. M. Bobtelsky).
- Rahlfs, Erich**, 1932, 206, 357. System  $\text{KNO}_3\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (m. E. Jänecke u. H. Hamacher).
- Rahlfs, Otto**, 1932, 205, 1. Dampfdrucke und Dampfdichten von Aluminiumhalogeniden (m. W. Fischer u. B. Benze).
- Ram, Atma**, 1932, 206, 171. Reduktion von Kohlensäure, Bicarbonaten und Carbonaten (m. N. R. Dhar).
- Rây, Nirmalendu Nath**, 1932, 205, 257. Fluoberyllate einiger zweiwertiger Metalle.
- 1932, 206, 209. Fluoberyllate und ihre Analogie mit Sulfaten. III.

- Rebenko, N. L.**, 1932, 206, 174. Benetzungswärmen von Kohle und Silicagel in Mischungen von Wasser und Essigsäureanhydrid (m. B. W. Iljin, W. A. Oschmann u. N. K. Archangelskaja).
- Redlich, O.**, 1932, 205, 398. Kristallstruktur der Verbindungen im System Sb–Cd (m. E. Abel, J. Adler u. F. Halla).
- Reusch, H. J.**, 1932, 207, 1. Schmelzdiagramme hochfeuerfester Oxyde. IV. (Aluminiumoxyd) (m. H. v. Wartenberg).
- Roehrich, Edgar**, 1932, 207, 97. Rhodanide des zwei- und dreiwertigen Eisens (m. A. Rosenheim u. L. Trewendt).
- Rosenblatt, Fritz**, 1932, 207, 217. Optische Untersuchung zur Reaktion von Polyhydroxyden mit Schweizer's Reagens.
- Rosenheim, Arthur**, 1932, 206, 31. Verbindungen des vierwertigen Urans (m. M. Kelmy).
- 1932, 207, 97. Rhodanide des zwei- und dreiwertigen Eisens (m. E. Roehrich u. L. Trewendt).
- Roth, H.**, 1932, 206, 369. Hydrazinate einiger Silbersalze (m. H. Gall).
- Rühenbeck, Ad.**, 1932, 207, 368. Verhalten kohlenstoffhaltiger Verbindungen beim Erhitzen unter Druck (m. G. Tammann).
- Ruer, Rud.**, 1932, 205, 230. Magnetische Umwandlungen der ferromagnetischen Metalle.
- Ruff, Otto**, 1932, 206, 59. Darstellung, Dampfdrucke und Dichten des  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AsF}_5$  und  $\text{BrF}_3$  (m. A. Braida, O. Bretschneider, W. Menzel u. H. Plaut).
- 1932, 207, 46. Niedrigsiedende Fluoride (m. F. Ebert u. W. Menzel).
- 1932, 207, 308. Ternäre Systeme:  $\text{ZrO}_2\text{-ThO}_2\text{-CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-ThO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-BeO-CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-BeO-CeO}_2$  (m. F. Ebert u. W. Loerpabel).
- Sagortschev, B.**, 1932, 205, 268. Reaktionen zwischen  $\text{PbBr}_2$  und Schwefelionen (m. Z. Karaoglanov).
- 1932, 207, 129. Fällungsvorgänge. X. Reaktion zwischen Bleiacetat und Jodionen (m. Z. Karaoglanov).
- Sakurai, Haruo**, 1932, 206, 49. Katalytische Bildung der Stannate aus Strontiumoxyd und Zinnoxyd (m. S. Tamaru).
- Samson-Himmelstjerna, H. O. v.**, 1932, 207, 319. Wasserfreies blaues Eisenphosphat (m. G. Tammann).
- Schackmann, H.**, 1932, 206, 337. Gleichgewicht  $\text{FeO} + \text{Mn} \rightleftharpoons \text{MnO} + \text{Fe}$  und seine Beeinflussung durch Zusätze (m. W. Krings).
- Schattenstein, A. J.**, 1932, 207, 204. Löslichkeit von Kaliumnitrat in flüssigem Ammoniak (m. A. Monossohn).
- Scheele, W.**, 1932, 206, 241. Amphotere Oxydhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. XIV. Chromosalzlösungen (m. G. Jander).
- Scheil, Erich**, 1932, 207, 21. Umwandlung des Austenits in Martensit in Eisen-Nickellegierungen unter Belastung.
- Schenek, Rudolf**, 1932, 206, 73. Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. X. System Fe–O (m. Th. Dingmann, Hub. Kirscht u. A. Kortengräber).
- 1932, 206, 129. Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. XI. Einfluß von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  (m. H. Franz u. A. Laymann).
- 1932, 206, 273. Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze. II. (m. Fr. Kurzen u. H. Wesselkock).
- 1932, 206, 378. Gleichgewichte beim System Bi–S–O (m. Fr. Speckmann).
- Schormüller, J.**, 1932, 205, 361. Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid (Bromid) auf aliphatische Alkohole und Aceton (m. H. Funk u. W. Hensinger).
- Schramm, Georg**, 1932, 206, 24. Ester der Fluorsulfonsäure (m. J. Meyer).
- Schütza, H.**, 1932, 206, 65. Bildungswärme des Fluorwasserstoffes (m. H. v. Wartenberg).
- Schwarz, Robert**, 1932, 205, 43. Germanate der Alkali- und Erdalkalimetalle (m. F. Heinrich).
- Schwarz von Bergkampf, Erich**, 1932, 206, 317. Fluchtlinientafeln für die Berechnung technischer Gasgleichgewichte.
- Seidel, K.**, 1932, 205, 209. Kohlensäureausbrüche in Bergwerken (m. G. Tammann).

- Severin, H.**, 1932, **205**, 287. Zersetzungsdrücke kristallisierte Hydroxyde, insbes. von Aluminium und Beryllium (m. R. Fricke).
- Sieg, Lothar**, 1932, **207**, 93. Kristallstruktur des Ammoniumhexabromoselenats.
- Sieverts, A.**, 1932, **205**, 113. Binäres System:  $Mg(NO_3)_2 \text{--} H_2O$  (m. W. Petzold).
- Skalla, N.**, 1932, **207**, 353. Halogenide der Terbin- und Erbinerdengruppe (m. G. Jantsch, H. Jawurek u. H. Gawalowski).
- Spaeu, G.**, 1932, **207**, 150. Silberthiosulfate des Ammoniums, Kaliums und Natriums. II. (m. J. G. Murgulescu).
- Speckmann, Fr.**, 1932, **206**, 378. Gleichgewichte beim System Bi-S-O (m. R. Schenck).
- Stahl, W.**, 1932, **206**, 356. Oberharzer Schlacke vom Bleierzschmelzen.
- Stamm, Wilhelm**, 1932, **207**, 289. Leitvermögen, Diffusion und Reaktionsvermögen von Magnesium-*ortho*-silicat und Magnesium-*ortho*-germanat im festen Zustand (m. W. Jander).
- Stühmer, Gg.**, 1932, **206**, 1. Katalytischer Einfluß der arsenigen Säure auf die Zersetzung von Thiosulfat (m. F. Foerster).
- Stumper, R.**, 1932, **206**, 47. Dynamik der thermischen Bicarbonatzersetzung in wäßriger Lösung.  
— 1932, **206**, 217. Der  $Ca(HCO_3)_2$ -Zerfall im Kohlensäure-, Wasserstoff- und Luftstrom.
- Szper, J.**, 1932, **206**, 257. Umkehrbarkeit der Reaktion:  $NaNO_2 + NO_2 = NaNO_3 + NO$  (m. K. Fiszman).
- Tamaru, Setsurô**, 1932, **206**, 49. Katalytische Bildung der Stannate aus Strontiumoxyd und Zinnoxyd (m. H. Sakurai).
- Tammann, G.**, 1932, **205**, 77. Wachstumsformen von Metallkristallen (m. K. L. Dreyer).  
— 1932, **205**, 145. Verhalten des Poloniums bei der Kristallisation von Metallen (m. A. v. Löwis of Menar).  
— 1932, **205**, 209. Kohlensäureausbrüche in Bergwerken (m. K. Seidel).  
— 1932, **207**, 87. Erholung von der Kaltbearbeitung, beurteilt nach der Änderung der Härte und Auflösungsgeschwindigkeit (m. F. Neubert).  
— 1932, **207**, 268. Verfahren zur Überführung leicht kristallisierender Stoffe in den Glaszustand (m. A. Elbrächter).  
— 1932, **207**, 319. Wasserfreies blaues Eisenphosphat (m. H. O. v. Samson-Himmelstjerna).  
— 1932, **207**, 368. Verhalten kohlenstoffhaltiger Verbindungen beim Erhitzen unter Druck (m. Ad. Rühenbeck).
- Taurinseh, Alfred**, 1932, **205**, 309. Valenzverhältnisse der Halogenide der dritten, vierten und fünften Gruppe des periodischen Systems (m. W. M. Fischer).
- Thiele, Heinrich**, 1932, **206**, 407. Quellung von Graphit.  
— 1932, **207**, 340. Vorgänge beim Aufblähen von Graphit.
- Tilk, Woldemar**, 1932, **207**, 161. Eigenschaften der Galliumtrihalogenide (m. W. Klemm).  
— 1932, **207**, 175. Magnetisches Verhalten der Gallium- und Indiumhalogenide (m. W. Klemm).  
— 1932, **207**, 187. Ammoniakate der Galliumhalogenide (m. W. Klemm u. H. Jacobi).
- Timofeeff, K.**, 1932, **206**, 263. Schmelzdiagramme der Systeme  $KF-AlF_3$  und  $LiF-AlF_3$  (m. P. P. Fedotieff).
- Toischer, Karl**, 1932, **207**, 273. Naturkonstanten des stabilen Zinkoxyds (m. G. F. Hüttig).
- Trewendt, Lutz**, 1932, **207**, 97. Rhodanide des zwei- und dreiwertigen Eisens (m. A. Rosenheim u. E. Roehrich).
- Trifonow, Iw.**, 1932, **206**, 425. Pyogene Zersetzung des Calciumsulfits.
- Trömel, G.**, 1932, **206**, 227. Schwer lösliche Calciumphosphate aus wäßriger Lösung; ihre Beziehungen zu der Apatitgruppe (m. H. Möller).
- Uspenskaja, Lydia Penjkowa**, 1932, **206**, 125. Elektrometrische Methode zur Bestimmung von Unterphosphorsäure (m. L. Wolf u. W. Jung).
- Varma, Harkumar Prasad**, 1932, **205**, 241. Peptisation von Ferriarsenat, -phosphat, -wolframat und -molybdat durch Ferrichlorid (m. S. Prakash).

- Vass, P.**, 1932, **206**, 196. Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion; Einfluß von Nichtelektrolyten (m. Á. v. Kiss).
- Wagner, C.**, 1932, **205**, 205. Thermodynamische Untersuchungen zum System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. II. (Zu W. Krings: **201**, 188) (m. H. Dünwald).
- Wagner, C. L.**, 1932, **206**, 152. Anreicherung von Kaliumisotopen in Pflanzen (m. K. Heller).
- Wartenberg, H. v.**, 1932, **206**, 65. Bildungswärme des Fluorwasserstoffs (m. H. Schütza).
- 1932, **207**, 1. Schmelzdiagramme hochfeuerfester Oxyde. IV. (Aluminiumoxyd) (m. H. J. Reusch).
- Wesselkock, H.**, 1932, **206**, 273. Aktivierung der Metalle durch fremde Zusätze. II. (m. R. Schenck u. Fr. Kurzen).
- Westermann, Ilja**, 1932, **206**, 97. Aufnahme von Silberoxyd durch Oxyde und Oxydverbindungen bei höheren Temperaturen.
- Weygand, C.**, 1932, **205**, 414. Keto-Enolautomerie als Polymorphiemodell.
- 1932, **206**, 304. Polymorphensystem natürlicher einsäuriger Triglyceride (m. W. Grüntzig).
- 1932, **206**, 313. Alternierende Schmelzpunkte in homologen Reihen (m. W. Grüntzig).
- Weyl, W.**, 1932, **206**, 224. Kristallisationsfläche unterkühlter Flüssigkeiten (m. H. Elsner v. Gronow).
- Wolf, Ludwig**, 1932, **206**, 125. Elektrometrische Methode zur Bestimmung von Unterphosphorsäure (m. W. Jung u. L. P. Uspenskaja).
- Wullhorst, B.**, 1932, **205**, 127. Energiedifferenzen verschiedener Formen von krist. Beryllium- und Aluminiumhydroxyd. — Bildungswärmen von krist. Zink- und Berylliumhydroxyd (m. R. Fricke).
- Zawadzki, J.**, 1932, **205**, 180. System Calcium-Schwefel-Sauerstoff.
- Zyskowicz, Halina**, 1932, **206**, 252. Dunkelblaues Nickeloxyd (m. M. Centnerszwer).

## Sachregister

### A

- Abbau, isobarer**, v. Aluminium- u. Berylliumhydroxyden. R. Fricke, H. Severin, **205**, 287.  
 — v. Hydraten d. Germanate. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.  
 — v. Zink-1-oxalat-2-Hydrat. G. F. Hüttig, B. Klapholz, **207**, 225.
- Abbau, isothermer**, v. Gallium-3-halogenid-Ammoniakaten. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 187.  
 — v. Hydraten d. Germanate. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.
- Abbau, thermischer**, v. Terbin- u. Erbinjodiden. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.  
 — v. Zink-1-oxalat-2-Hydrat; Teilchengröße u. D. d. Entwässerungsprodd. G. F. Hüttig, Th. Meyer, **207**, 234.
- Aceton**. Einfl. a. d. Rk.-Kinetik zw. Fe<sup>+++</sup>- u. J'-ionen. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.
- Acetyl-dibenzoylmethan-enol**. C. Weygand, **205**, 414.
- Adsorption** v. Platinoxyd an Kohle aus PtCl<sub>4</sub>-lsgg. E. Heymann, **207**, 251.
- Äthyläther**. Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tamman, A. Rühenbeck, **207**, 368.
- Äthylalkohol**. Einfl. a. d. Rk.-Kinetik zw. Fe<sup>+++</sup>- u. J'-ionen. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.  
 — Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tamman, A. Rühenbeck, **207**, 368.
- Äthylfluosulfonat**. Darst., D., Kp. J. Meyer, G. Schramm, **206**, 24.
- Aktivierung** v. Zink; Erhöhung d. Lsgs.-geschw. durch CNS'. K. Jableczynski, K. Kulesza, **207**, 157.
- Alterung** v. Eisen-3-hydroxyd. A. Krause, A. Lewandowski, **206**, 328.
- Aluminium**. Härte u. Lsgs.-geschw. nach Kaltbearbtg. u. Anlassen. G. Tamman, F. Neubert, **207**, 87.  
 — Theorie d. elektrometallurgischen Gewinnung. P. P. Fedotieff, **206**, 267.
- Aluminium-3-bromid**. Dampfdichte, Dampfdruck, Mol.-Gew., Verd.-wärme. W. Fischer, O. Rahlfs, **205**, 1.  
 — D., Ausdehnung. O. Hülsmann, W. Biltz, **207**, 371.
- Aluminium-3-bromid-3-p-benzol-azo-phenol**. W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- 2-Aluminium-6-bromid-3-p-benzol-azo-phenol**. W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Aluminium-3-chlorid**. Dampfdichte, Dampfdruck, Mol.-Gew., Verd.-wärme. W. Fischer, O. Rahlfs, **205**, 1.  
 — D., Ausdehnung. O. Hülsmann, W. Biltz, **207**, 371.
- Aluminium-3-chlorid-3-p-benzol-azo-phenol**. W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- 2-Aluminium-6-chlorid-3-p-benzol-azo-phenol**. W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Aluminium-3-fluorid**. Smpp. s. Gemische u. Verbb. m. KF od. LiF. P. P. Fedotieff, K. Timofeeff, **206**, 263.
- Aluminium-3-halogenide**. Bldgs.-wärmen. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 177.
- Aluminium-3-hydroxyd**. Krist. a. Calciumaluminatlsgg.; Existenzgebiet. G. Assarsson, **205**, 335.  
 — Verh. geg. CaO b. Erhitzen i. Ggw. v. H<sub>2</sub>O-dampf. S. Nagai, **207**, 313.

- Aluminium-3-hydroxyd (Bayerit).** Darst., Lsgs.- u. Bldgs.-wärme, Dampfdruck. R. Fricke, B. Wullhorst, **205**, 127.  
 — Isobarer Abbau, D., Bldgs.-wärme. R. Fricke, H. Severin, **205**, 287.
- Aluminium-3-hydroxyd (Hydrargillit).** Isobarer Abbau, D., Bldgs.-wärme. R. Fricke, H. Severin, **205**, 287.
- Aluminium-1-oxy-1-hydroxyd (Boehmit).** Isobarer Abbau, D. R. Fricke, H. Severin, **205**, 287.
- Aluminium-1-oxy-1-hydroxyd (Diaspor).** Darst., Lsgs.- u. Bldgs.-wärme, Dampfdruck. R. Fricke, B. Wullhorst, **205**, 127.  
 — Isobarer Abbau, D. R. Fricke, H. Severin, **205**, 287.
- Aluminium-3-jodid.** Dampfdichte, Dampfdruck, Mol.-Gew., Verd.-wärme. W. Fischer, O. Rahlfs, **205**, 1.  
 — D., Ausdehnung. O. Hülsmann, W. Biltz, **207**, 371.
- Aluminium-1-Kalium-4-fluorid.** Smp. P. P. Fedotieff, K. Timofeff, **206**, 263.
- Aluminium-3-Kalium-6-fluorid.** Smp., Smpp. d. Gemische m. d. Kompp. P. P. Fedotieff, K. Timofeff, **206**, 263.
- Aluminium-3-Lithium-6-fluorid.** Smp., Smpp. d. Gemische m. d. Kompp. P. P. Fedotieff, K. Timofeff, **206**, 263.
- Aluminium-3-Natrium-6-fluorid.** Elektrolyse s. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . P. P. Fedotieff, **206**, 267.
- 2-Aluminium-3-oxyd.** Aufnahme v. Silberoxyd b. Erhitzen m. Ag i.  $\text{O}_2$ -gegenwart; Rk.-mechanismus. I. Westermann, **206**, 97.  
 — Elektrolyse s. Gemische m.  $\text{AlNa}_3\text{F}_6$ . P. P. Fedotieff, **206**, 267.  
 — Verh. z.  $\text{CaO}$  b. Erhitzen i. Ggw. v.  $\text{H}_2\text{O}$ -dampf. S. Nagai, **207**, 313.
- Aluminumsilicat (Kaolin).** Aufnahme v. Silberoxyd b. Erhitzen m. Ag i.  $\text{O}_2$ -gegenwart; Rk.-mechanismus. J. Westermann, **206**, 97.
- Amethyst s. Quarz (Amethyst).**
- Ammoniak.** Bldg. a. d. Elementen; Rk.-mechanismus; Wrkg. d. Katalysatoren. C. Kröger, **206**, 289.  
 — Fluchtlinientafel z. Ber. d. Gleichgew. E. Schwarz von Bergkampf, **206**, 317.  
 — Oxydation durch Sauerstoff; Rk.-mechanismus u. Wirkung d. Katalysatoren. C. Kröger, **206**, 289.
- Ammoniak, flüssiges.** Lösungsverm. f.  $\text{KNO}_3$ . A. J. Schattenstein, A. Monossohn, **207**, 204.
- Ammoniakate d. Galliumhalogenide.** W. Klemm, W. Tilk, H. Jacobi, **207**, 187.  
 — Valenzfelder; Bez. v. Bldgs.-wärme u. Beständigkeit. G. Beck, **206**, 416.
- Ammoniumnitrat.** Einw. s. (ammoniak.) Lsg. auf Metalle; Bldg. v. Nitrit u. Hydroxylamin. H. Ehrlig, **206**, 385.  
 — Mischkristalle m. Kaliumnitrat; Lösl.-gleichgew. E. Jänecke, H. Hamacher, E. Rahlfs, **206**, 357.
- Ammoniumsalze.** Einw. ihrer (ammoniak.) Lsg. a. Metalle. H. Ehrlig, **206**, 385.
- Analyse.** Best. v. Bromid neben Chlorid durch Oxydation m.  $\text{H}_2\text{O}_2$ . M. Bobtelsky, Ch. Radovensky-Cholatnikow, **206**, 161.  
 — einer Schlacke v. Bleierzschmelzen. W. Stahl, **206**, 356.
- Anthracen.** Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tammann, A. Rühenbeck, **207**, 368.
- Antimon.** Krist. poloniumhalt. Schmelzen; Lösungsverm. f. Po. G. Tammann, A. v. Löwis of Menar, **205**, 145.  
 — Legg. m. Cadmium; Kristallstruktur d. Verb. E. Abel, J. Adler, F. Halla, O. Redlich, **205**, 398.
- Antimon-5-chlorid-1-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- 3-Antimon-9-chlorid-2-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Antimon-5-fluorid.** D., Mol.-raum, Atomraum v. Sb. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Apatit.** Röntgenogramm; Bezz. z. Hydroxylapatit. G. Trömel, H. Möller, **206**, 227.
- Hydroxyl-Apatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).** Bldg. a.  $\text{Ca}^{++}$  u.  $\text{PO}_4^{''''}$ ; Umwandlung i.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; Röntgenogramm. G. Trömel, H. Möller, **206**, 227.

- Apparat z. Best. d. Bldgs.-wärme v. Fluorwasserstoff bei 100°.** H. v. Wartenberg, H. Schütza, **206**, 65.
- z. Best. d. Dampfdichte v. Aluminiumhalogeniden. W. Fischer, O. Rahlfs, **205**, 1.
  - z. Best. d. Dampfdrucke v. Aluminiumhalogeniden. W. Fischer, O. Rahlfs, **205**, 1.
  - z. Best. d. Dichten v. Al-halogeniden. O. Hülsmann, W. Biltz, **207**, 371.
  - z. Best. d. Gleichgew.  $\text{MeS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{Me}$ . E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.
  - z. Best. d. Lösl. i. verflüssigten Gasen. A. J. Schattenstein, A. Monossohn, **207**, 204.
  - Calorimeter. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.
  - Calorimeter m. Diphenyloxyd. W. Klemm, W. Tilk, H. Jacobi, **207**, 187.
  - z. Darst. v. Gläsern a. leicht kristallisierenden Stoffen. G. Tammann, A. Elbrächter, **207**, 268.
  - z. Darst. u. Reinigung sehr feuchtigkeitsempfindlicher Stoffe. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
  - z. isobaren Abbau v. Aluminium- u. Berylliumhydroxyden. R. Fricke, H. Severin, **205**, 287.
  - Röntgenkamera f. Drehaufnahmen v. Drähten i. Vak. W. G. Burgers, **205**, 81.
- Arsen-3-chlorid-3-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Arsen-3-fluorid.** D., Mol.-raum; Atomraum v. As. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Arsen-5-fluorid.** Darst., D., Dampfdr., Smp., Kp. O. Ruff, W. Menzel, H. Plaut, **206**, 59.
- D., Mol.-raum, Atomraum v. As. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Arsenigsäure.** Katalysator d. Zerfalls v. Thiosulfaten; Rk.-mechanismus. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- Arsen-3-Kalium-3-thiosulfat.** Darst., Rk.-mechanismus d. Zerfalls i. wäßr. u. saurer Lsg. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- 2-Arsen-2-sulfid.** Dampfdichte; Gleichgew. d. Diss., Bldgs.-wärme. E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.
- 2-Arsen-3-sulfid.** Bldg. b. Zerfall v.  $\text{K}_3\text{As}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$  u. v. Thiosulfat i. saurer Lsg. i. Ggw. v.  $\text{As}_2\text{O}_3$ . F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- Dampfdichte, Gleichgew. d. Diss., Bldgs.-wärme. E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.
- Atomgewicht** v. Kalium, best. a. Material aus Pflanzen. K. Heller, C. L. Wagner, **206**, 152.
- Atomradius** v. Metalloiden; ber. a. d. Mol.-raum v. Fluoriden. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Atomraum** v. Metalloiden, ber. a. d. Mol.-räumen v. Fluoriden. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Aufblähen** v. Graphit. H. Thiele, **207**, 340.
- Ausdehnung** v. Aluminiumhalogeniden. O. Hülsmann, W. Biltz, **207**, 371.
- v. Salpeter-, Schwefel-, Phosphorsäure u. verw. Stoffen. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
  - v. Schwefel-, Selen-, Tellur-6-fluorid u.  $\text{CF}_4$ . W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.
- Ausdehnungskoeffizient** v. Fluorwasserstoff u. Fluoriden. L. Le Boucher, W. Fischer, W. Biltz, **207**, 61.
- v. Galliumhalogeniden. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.
- Austenit.** Umwandlg. i. Martensit i. Nickelstählen; Einfl. d. Verformung, Korngröße usw. E. Scheil, **207**, 21.

**B**

**Barium-2-meta-aluminat.** Smp. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.

**Barium-1-meta-germanat-4-Hydrat.** Darst., Abbau. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.

- Barium-1-metaga-germanat-5-Hydrat.** Darst., Abbau. R. Schwarz, F. Heinrich, 205, 43.
- Bariumion.** Fällg. durch  $\text{SO}_4^{''}$ ; Zusammensetzg. d. Nierderschlages; Einfl. d. Lsgs.-genossen. F. L. Hahn, R. Keim, 206, 398.
- Barium-1-oxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, 207, 1.
- Bariumsulfat.** Zusammensetzg. analytischer Ndschlge.; Einfl. v. Lsgs.-bestandteilen. F. L. Hahn, R. Keim, 206, 398.
- Basizität** d. selt. Erden La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y. G. Endres, 205, 321.
- Benetzungswärme** s. Wärmetonung d. Benetzung.
- Benzoesäure.** Herst. i. Glastropfen. G. Tammann, A. Elbrächter, 207, 268.
- Benzol.** Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tammann, A. Rühenbeck, 207, 368.
- Beryllium-2-metala-aluminat.** Smp. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, 207, 1.
- Beryllium-2-fluorid.** Komplexverb. m. Metallfluoriden (Fluoberyllate). N. N. Rây, 205, 257.
- Komplexverb. m. Metallfluoriden (Fluoberyllate). N. N. Rây, 206, 209.
- Beryllium-2-hydroxyd.** Darst., Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Dampfdruck versch. Formarten. R. Fricke, B. Wullhorst, 205, 127.
- Beryllium-2-hydroxyd (metastabil).** Isobarer Abbau, D., Bldgs.-wärme. R. Fricke, H. Severin, 205, 287.
- Beryllium-2-hydroxyd (stabil).** Isobarer Abbau, D., Bldgs.-wärme. R. Fricke, H. Severin, 205, 287.
- Beryllium-1-oxyd.** Darst., Lsgs.-wärme. R. Fricke, B. Wullhorst, 205, 127.
- Schmelzflächen d. tern. Systst.:  $\text{BeO}-\text{ZrO}_2-\text{CaO}$  u.  $\text{BeO}-\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$ . O. Ruff, F. Ebert, W. Loerpabel, 207, 308.
- Smp., Schmelzdiagramm d. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, 207, 1.
- Bildungswärme** s. Wärmetonung d. Bldg.
- Biuret.** Einfl. a. d. Lichtabsorption v. Kupferamminen. F. Rosenblatt, 207, 217.
- Blausäure.** Oxydation durch  $\text{O}_2$ ; Rk.-mechanismus; Wirkg. d. Katalysatoren. C. Kröger, 206, 289.
- Blei.** Krist. poloniumhalt. Schmelzen. G. Tammann, A. v. Löwis of Menar, 205, 145.
- Legg., tern., m. Cadmium u. Nickel; Härtbarkeit. B. Garre, A. Müller, 205, 42.
- Blei-2-acetat.** Umsetzg. m.  $\text{J}'$ ; Bldg. v.  $\text{PbJ}_2$  u.  $\text{Pb}(\text{OH})\text{J}$ . Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 207, 129.
- Blei-2-bromid.** Fällg. d. Lsg. m.  $\text{Na}_2\text{S}$ . Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 205, 268.
- 2-Blei-2-bromid-1-sulfid.** Darst. a.  $\text{PbBr}_2$  u.  $\text{S}''$ . Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 205, 268.
- Blei-2-chlorid.** Herst. i. Glastropfen. G. Tammann, A. Elbrächter, 207, 268.
- Rk. m. Calciumoxyd, auch i. Ggw. v.  $\text{AgCl}$ . J. A. Hedvall, J. Bergstrand 205, 251.
- Bleition.** Katalysator d. Red. v. Vanadinsäure durch  $\text{HCl}$ . M. Bobtelsky, S. Czosnek, 206, 113.
- Blei-2-jodid.** Bldgs.-bedingungen a.  $\text{Pb}^{''} + \text{J}'$ . Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 207, 129.
- Herst. i. Glastropfen. G. Tammann, A. Elbrächter, 207, 268.
- Blei-1-hydroxy-1-jodid.** Bldg. a.  $\text{Pb}^{''}$  u.  $\text{J}'$ ; Lösl. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, 207, 129.
- Bleischlacke.** Analyse. W. Stahl, 206, 356.
- Bor-3-chlorid-2-p-Benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, 205, 309.
- Bor-3-chlorid-3-p-Benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, 205, 309.
- Bor-3-fluorid.** Dampfdruck, Smp., Kp. E. Pohland, W. Harlos, 207, 242.
- Darst., Dampfdruck, D. L. Le Boucher, W. Fischer, W. Biltz, 207, 61.
- Darst., D., Dampfdruck, Smp., Kp. O. Ruff, O. Bretschneider, 206, 59.
- D., Mol.-raum; Atomraum v. B. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, 207, 46.

- Brom.** Quellungsmittel f. Graphit. H. Thiele, **206**, 407.  
 — Rolle b. Aufblähen v. Graphit. H. Thiele, **207**, 340.
- Brom-3-fluorid.** Darst., D., Smp. O. Ruff, A. Braida, **206**, 59.  
 — D., Mol.-raum; Atomraum v. Br. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Brom-5-fluorid.** D., Mol.-raum; Atomraum v. Br. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Bromid.** Best. neben Chlorid durch Oxydation m.  $H_2O_2$ . M. Bobtelsky, Ch. Radovensky-Cholatnikow, **206**, 161.
- Bromwasserstoff.** Oxydation m. Wasserstoff-per-oxyd i. Ggw. v. Katalysatoren, Rk.-Kinetik. M. Bobtelsky, Ch. Radovensky-Cholatnikow, **206**, 161.  
 — Rk.-geschw. d. Einw. a. Vanadinsäure i. konz. Elektrolytlsgg. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **205**, 401.
- Bromwasserstoffsäure.** Hydrate u. Hydroxoniumsalze. A. Hantzsch, **205**, 163.

## C

- Cadmium.** Krist. poloniumhalt. Schmelzen; Lsgs.-verm. f. Po. G. Tammann, A. v. Löwis of Menar, **205**, 145.  
 — Legg., bin., m. Antimon; Kristallstruktur d. Verbb. E. Abel, J. Adler, F. Halla, O. Redlich, **205**, 398.  
 — Legg., tern., m. Blei u. Nickel; Härtbarkeit. B. Garre, A. Müller, **205**, 42.  
 — Verh. geg. (ammoniak.) Salzlsogg. H. Ehrig, **206**, 385.
- Cadmium-2-Ammonium-2-fluoberyllat-6-Hydrat.** N. N. Rây, **206**, 209.
- Cadmium-1-antimonid.** Nichtexistenz einer zweiten Form. E. Abel, J. Adler, F. Halla, O. Redlich, **205**, 398.
- 3-Cadmium-2-antimonid.** E. Abel, J. Adler, F. Halla, O. Redlich, **205**, 398.
- Cadmiumfluoberyllat-8/3-Hydrat.** N. N. Rây, **205**, 257.
- Calcium.** Gleichgew., het., i. Syst. Ca-S-O; Dampfdrucke. J. Zawadzki, **205**, 180.
- Calciumaluminat.** Einfl. a. d. Prodd. d. Rkk. zw. CaO u.  $SiO_2$ . S. Nagai, **206**, 177.
- 3-Calcium-2-ortho-aluminat-6-Hydrat.** Bldgs.-verh. a. CaO u.  $Al_2O_3$  i. Ggw. v.  $H_2O$ . S. Nagai, **207**, 313.
- 3-Calcium-2-ortho-aluminat-6-Hydrat.** Krist. a. Calciumaluminatlsogg.; Existenzgebiet. G. Assarsson, **205**, 335.
- 3-Calcium-2-ortho-aluminat-12,5-Hydrat.** Krist. a. Calciumaluminatlsogg.; Existenzgebiet. G. Assarsson, **205**, 335.
- 2-Calcium-1-oxy-2-meta-aluminat-9-Hydrat.** Krist. a. Calciumaluminatlsogg.; Existenzgebiet. G. Assarsson, **205**, 335.
- 2-Calcium-1-oxy-2-ortho-aluminat-3-Hydrat.** Bldgs.-verh. a. CaO u.  $Al_2O_3$  i. Ggw. v.  $H_2O$ . S. Nagai, **207**, 313.
- 2-Calcium-1-oxy-2-ortho-aluminat-6(7)-Hydrat.** Bldgs.-verh. a. CaO u.  $Al_2O_3$ . S. Nagai, **207**, 313.
- 4-Calcium-1-oxy-2-ortho-aluminat-13,5-Hydrat.** Krist. a. Calciumaluminatlsogg., Existenzgebiet. G. Assarsson, **205**, 335.
- Calciumcarbonat.** Einw. a.  $SiO_2$  i. Ggw. v.  $H_2O$ -dampf. S. Nagai, **207**, 321.  
 — Rkk. m. Silicium-2-oxyd; Synthese v. Calciumsilikaten. S. Nagai, **206**, 177.
- Calcium-2-Hydro-2-carbonat.** Rk.-Kinetik d. Zerfalls d. Lsg. i. Ggw. v. Gasen. R. Stumper, **206**, 217.  
 — Rk.-mechanismus d. Zerfalls. F. Meunier, **206**, 44.  
 — Rk.-mechanismus d. Zerfalls. R. Stumper, **206**, 47.
- Calciumferrit.** Einfl. a. d. Prodd. d. Rkk. zw. CaO u.  $SiO_2$ . S. Nagai, **206**, 177.
- Calciumfluoberyllat.** Darst., D. N. N. Rây, **205**, 257.
- Calcium-2-hydroxyd.** Krist. a. Calciumaluminatlsogg.; Existenzgebiet. G. Assarsson, **205**, 335.  
 — Verh. z.  $Al_2O_3$  u.  $Al(OH)_3$  b. Erhitzen i. Ggw. v. Wasserdampf. S. Nagai, **207**, 313.

- Calcium-1-oxyd.** Einfl. a. d. Gleichgew. d. Rk.:  $\text{Fe} + \text{MnO} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{Mn}$ . W. Krings, H. Schackmann, **206**, 337.
- Einw. a.  $\text{SiO}_2$  i. Ggw. v.  $\text{H}_2\text{O}$ -dampf unter Bldg. v. Calciumsilikaten. S. Nagai, **207**, 321.
  - Gleichgew., het., d. Rkk.:  $\text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4$  u.  $4\text{CaO} + 4\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{CaS} + 3\text{CaSO}_4$ . J. Zawadzki, **205**, 180.
  - Rk. m.  $\text{PbCl}_2$  i. festem Zustand u. i. Ggw. v.  $\text{AgCl}$ . J. A. Hedvall, J. Bergstrand, **205**, 251.
  - Rkk. m. Silicium-2-oxyd i. Ggw. v.  $\text{H}_2\text{O}$ ; hydrotherm. Synthese v. Calciumsilikaten. S. Nagai, **206**, 177.
  - Schmelzflächen d. tern. Systst.:  $\text{CaO-ZrO}_2-\text{ThO}_2$  u.  $\text{CaO-ZrO}_2-\text{BeO}$ . O. Ruff, F. Ebert, W. Loerpabel, **207**, 308.
  - Verh. z.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  b. Erhitzen i. Ggw. v. Wasserdampf. S. Nagai, **207**, 313.
- Calciumphosphat.** Bldg. a. Lsg., Röntgenogramm. G. Trömel, H. Möller, **206**, 227.
- 3-Calcium-2-ortho-phosphat.** Bldg. a.  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (Hydroxylapatit); Röntgendiagramm. G. Trömel, H. Möller, **206**, 227.
- 10-Calcium-2-hydroxy-6-ortho-phosphat (Hydroxylapatit).** Bldg. a.  $\text{Ca}^{++}$  u.  $\text{PO}_4^{''''}$ ; Übergang i.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; Röntgenogramm. G. Trömel, H. Möller, **206**, 227.
- Calciumsilikate.** Darst. a.  $\text{CaO}$  u.  $\text{SiO}_2$  durch hydrothermale Synthese; Trennung. S. Nagai, **207**, 321.
- Hydrothermale Synthesen. S. Nagai, **206**, 177.
- Calcium-1-meta-silikat.** Bldg. a.  $\text{CuCO}_3$  u.  $\text{SiO}_2$ . S. Nagai, **206**, 177.
- Darst. durch hydrotherm. Synthese a.  $\text{CaO}(\text{CaCO}_3)$  u.  $\text{SiO}_2$ ; Trennung v. d. anderen Silikaten. S. Nagai, **207**, 321.
  - Einfl. a. d. Gleichgew. d. Rk.:  $\text{Fe} + \text{MnO} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{Mn}$ . W. Krings, H. Schackmann, **206**, 337.
- 2-Calcium-1-ortho-silikat.** Bldg. a.  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{SiO}_2$ ; Umwandlg. S. Nagai, **206**, 177.
- Darst. durch hydrotherm. Synthese a.  $\text{CaO}$  u.  $\text{SiO}_2$ ; Trenng. v. anderen Calciumsilikaten. S. Nagai, **207**, 321.
  - Einfl. a. d. Gleichgew. d. Rk.:  $\text{Fe} + \text{MnO} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{Mn}$ . W. Krings, H. Schackmann, **206**, 337.
- 3-Calcium-1-oxo-2-meta-silikat.** Bldg. a.  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{SiO}_2$ . S. Nagai, **206**, 177.
- Darst. durch hydrotherm. Synthese a.  $\text{CaO}$  u.  $\text{SiO}_2$ ; Trenng. v. d. anderen Silikaten. S. Nagai, **207**, 321.
- 3-Calcium-1-oxo-1-ortho-silikat.** Bldg. a.  $\text{CaO}$  u.  $\text{SiO}_2$  i. Ggw. v. Ca-ferrit od. Ca-aluminat. S. Nagai, **206**, 177.
- Calcium-meta-silikat-Hydrat.** Bldg. a.  $\text{CaO}$  u.  $\text{SiO}_2$  i. Ggw. v.  $\text{H}_2\text{O}$ ; Umwandlung. S. Nagai, **206**, 177.
- Calcium-1-meta-silikat-0,25-Hydrat.** Bldg. b. hydrotherm. Drucksynthese; Vergleich m. Naturprodd. S. Nagai, **207**, 321.
- 2-Calcium-1-ortho-silikat-Hydrat.** Bldg. a.  $\text{CaO}$  u.  $\text{SiO}_2$  i. Ggw. v.  $\text{H}_2\text{O}$ ; Umwandlg. S. Nagai, **206**, 177.
- 2-Calcium-1-ortho-silikat-1-Hydrat.** Bldg. b. hydrotherm. Synthese; Vergleich m. Naturprodd. S. Nagai, **207**, 321.
- 3-Calcium-1-oxo-2-meta-silikat-Hydrat.** Bldg. a. Calciumoxyd u. Silicium-2-oxyd i. Ggw. v.  $\text{H}_2\text{O}$ ; Umwandlung. S. Nagai, **206**, 177.
- 3-Calcium-1-oxo-2-meta-silikat-1-Hydrat.** Bldg. b. hydrotherm. Synthese; Vergleich m. Naturprodd. S. Nagai, **207**, 321.
- 3-Calcium-1-oxo-2-meta-silikat-8-Hydrat.** Bldg. b. hydrotherm. Synthese; Vergleich m. Naturprodd. S. Nagai, **207**, 321.
- Calciumsulfat.** Gleichgew., het., d. therm. Zerfalls  $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{SO}_2$  u. d. Rkk.  $3\text{CaSO}_4 + \text{CaS} \rightleftharpoons 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2$  u.  $\text{CaSO}_4 + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{CaS} + 2\text{SO}_2$ . J. Zawadzki, **205**, 180.
- Calciumsulfid.** Gleichgew., het., d. Rkk.:  $\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons 4\text{CaO} + 4\text{SO}_2$  u.  $\text{CaS} + 2\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + \text{S}_2$ . J. Zawadzki, **205**, 180.

- Calciumsulfit.** Zerfall i. d. Hitze. Iw. Trifonow, **206**, 425.  
**Calorimeter** m. Diphenyloxyd. W. Klemm, W. Tilk, H. Jacobi, **207**, 187.  
**Carbamid** s. Harnstoff.  
**Carbonat.** Red. zu Formaldehyd. N. R. Dhar, A. Ram, **206**, 171.  
**Hydro-Carbonat** v. Calcium; Rk.-Kinetik d. Zerfalls i. Lsg. i. Ggw. v. Gasen. R. Stumper, **206**, 217.  
— d. Calciums; Rk.-mechanismus d. Zerfalls. R. Stumper, **206**, 47.  
— d. Erdalkalien; Rk.-mechanismus d. Zerfalls. F. Meunier, **206**, 44.  
**Cer.** Härte u. Lsgs.-geschw. nach Kaltbearbtg. u. Anlassen. G. Tammann, F. Neubert, **207**, 87.  
— Lsgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.  
**Cer-1-nitrid.** Lsgs.- u. Bldgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.  
**Cer-2-oxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.  
— Schmelzfläche d. tern. Syst.:  $\text{CeO}_2$ -BeO-ZrO<sub>2</sub>. O. Ruff, F. Ebert, W. Loerpabel, **207**, 308.  
**Chlor-1-fluorid.** D.; Mol.-raum; Atomraum v. Cl. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.  
**Chlor-3-fluorid.** D., Mol.-raum; Atomraum v. Cl. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.  
**Chloride.** Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Reduktion v.  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch HBr. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **205**, 401.  
— Katalysatoren d. Oxydation v. HBr od. HCl durch  $\text{H}_2\text{O}_2$ . M. Bobtelsky, Ch. Radovensky-Cholatnikow, **206**, 161.  
**Per-Chlorsäure.** Hydroxoniumsalze. A. Hantzsch, **205**, 163.  
**Chlorwasserstoff.** Oxydation durch  $\text{O}_2$  u. Bldg. a. d. Elementen; Rk.-mechanismus; Wirkg. d. Katalysatoren. C. Kröger, **206**, 289.  
**Chlorwasserstoffsäure.** Hydrate u. Hydroxoniumsalze. A. Hantzsch, **205**, 163.  
— Reduktionsmittel für Vanadinsäure; Katalyse d. Rk. durch Cu<sup>II</sup>, Pb<sup>II</sup> od. Ag<sup>I</sup>. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **206**, 113.  
**Chrom.** Lsgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.  
**Chromammine (Cr<sup>III</sup>).** Valenzfelder, D. G. Beck, **206**, 416.  
**Chrom-3-nitrat.** Hydrolyse, Diffusion, Aggregation d. Hydrolysenprodd. G. Jander, W. Scheele, **206**, 241.  
**Chromnitrat, basisches (Cr<sup>III</sup>).** Bldg. durch Hydrolyse v. Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Mol.-Gew. G. Jander, W. Scheele, **206**, 241.  
**2-Chrom-1-nitrid.** Vers. z. Best. d. Bldgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.  
**2-Chrom-3-oxyd.** Smp., Schmelzdiagramm d. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.  
**Cumarin.** Verh. v. Erhitzen unter Druck. G. Tammann, A. Rühenbeck, **207**, 368.  
**Cyanwasserstoff.** Einfl. a. d. Lsgs.-geschw. v. Zn. K. Jableczynski, K. Kulesza, **207**, 157.

**D**

- Dampfdichte** v. Aluminiumhalogeniden b. versch. Tempp. W. Fischer, O. Rahlf, **205**, 1.  
— v. 2-Arsen-2-sulfid u. 2-Arsen-3-sulfid. E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.  
— v. Schwefel-, Selen-, Tellur-6-fluorid u. CF<sub>4</sub>. W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.  
**Dampfdruck** v. Aluminium- u. Berylliumhydroxyden. R. Fricke, H. Severin, **205**, 287.  
— v. Aluminiumhalogeniden nach versch. Methoden. W. Fischer, O. Rahlf, **205**, 1.  
— v. Bor-3-fluorid. E. Pohland, W. Harlos, **207**, 242.  
— v. Bor-3-fluorid u. Arsen-5-fluorid. O. Ruff, O. Bretschneider, W. Menzel, H. Plaut, **206**, 59.

- Dampfdruck v. Eisensulfiden.** R. Juza, W. Biltz, **205**, 273.  
 — v. Gallium-3-halogenid-Ammoniakaten. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 187.  
 — d. Hydroxyde v. Al, Be, Zn i. ihren versch. Formarten. R. Fricke, B. Wullhorst, **205**, 127.  
 — d. Magnesiumnitrat-Hydrate. A. Sieverts, W. Petzold, **205**, 113.  
 — v. Schwefel-, Selen-, Tellur-6-fluorid u.  $\text{CF}_4$ . W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.  
 — v. 2-Silber-1-sulfid u. 2-Kupfer-1-sulfid. E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.
- Dichte v. Aluminium- u. Berylliumhydroxyden.** R. Fricke, H. Severin, **205**, 287.  
 — v. Aluminiumhalogeniden; Neubest. O. Hülsmann, W. Biltz, **207**, 371.  
 — v. Ammoniakaten d. Pd, Li, Cr, Sn, U, Mo. G. Beck, **206**, 416.  
 — v. Bor-3-fluorid, Brom-3-fluorid, Arsen-5-fluorid. O. Ruff, A. Braida, O. Bretschneider, W. Menzel, H. Plaut, **206**, 59.  
 — v. Eisensulfiden. R. Juza, W. Biltz, **205**, 273.  
 — v. Fluoberyllaten. N. N. Rây, **205**, 257.  
 — v. Fluoberyllat-Doppelsalzen. N. N. Rây, **206**, 209.  
 — v. Fluorsulfonsäure u. Estern. J. Meyer, G. Schramm, **206**, 24.  
 — v. Fluorwasserstoff u. Fluoriden i. festem Zustand. L. Le Boucher, W. Fischer, W. Biltz, **207**, 61.  
 — v. Galliumhalogeniden,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnJ}_4$ ,  $\text{TiJ}_4$ . W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.  
 — v. Gallium-3-halogenid-1-Ammoniak. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 187.  
 — v. Rhenium-3-oxyd. K. Meisel, **207**, 113.  
 — v. Salpeter-, Schwefel-, Phosphorsäure, ihren Anhydriden u. verw. Stoffen b. tiefen Tempp. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.  
 — v. Schwefel-, Selen-, Tellur-6-fluorid u.  $\text{CF}_4$  i. fl. u. festem Zustand. W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.  
 — v. Zink-1-oxalat-2-Hydrat u. s. Entwässerungsprodd. G. F. Hüttig, Th. Meyer, **207**, 234.  
 — v. Zink-1-oxalat u. s. Verbb. m.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ . G. F. Hüttig, B. Klapholz, **207**, 225.  
 — v. Zinkoxyd. G. F. Hüttig, K. Toischer, **207**, 273.  
 — v.  $\beta$ -Zirkonium. W. G. Burgers, **205**, 81.
- Diffusion v. Chrom-3-nitrat i. s. Lsgg.** G. Jander, W. Scheele, **206**, 241.  
 — v. Magnesium-*ortho*-silicat geg.  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  u.  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ , v.  $\text{MgO}$  geg.  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  u. v.  $\text{NiO}$  geg.  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ . W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.
- Diffusionskoeffizient d. Oxyde v. Mg, Ni, Si, Ge.** W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.
- m-Dinitrobenzol.** Herst. i. Glastropfen. G. Tammann, A. Elbrächter, **207**, 268.
- Diphenyl.** Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tammann, A. Rühenbeck, **207**, 368.
- Dissoziationsgleichgewicht v. Arsensulfiden.** E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.
- Dysprosium.** Basizität, Lösl.-prod. G. Endres, **205**, 321.
- Dysprosium-3-bromid.** Darst., Smp. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.
- Dysprosium-3-chlorid.** Darst., Smp. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.
- Dysprosium-3-jodid.** Darst., Smp., therm. Abbau. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.

**E**

- Eisen.** Gleichgew., het., d. Rk.:  $\text{Fe} + \text{MnO} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{Mn}$ ; Einfl. d. Temp. u. v. Zusätzen. W. Krings, H. Schackmann, **206**, 337.  
 — Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O; Einfl. v.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.  
 — Härte u. Lsgs.-geschw. nach Kaltbearbtg. u. Anlassen. G. Tammann, F. Neubert, **207**, 87.

- Eisen.** Legg., m. Nickel; Umwandlung v. Austenit i. Martensit. E. Scheil, **207**, 21.  
 — Lösungsverm. f. Sauerstoff. H. Dünwald, C. Wagner, **205**, 205.  
 — Lösungsverm. f. Sauerstoff; Einfl. v. Zusätzen u. d. Verteilung. R. Schenck, Th. Dingmann, H. Kirscht, A. Kortengräber, **206**, 73.  
 — Magnet. Uwp.; Wärmetönung d. Umwandlg. R. Ruer, **205**, 230.  
 — Zementierung durch Methan i. Ggw. v. MgO. R. Schenck, Fr. Kurzen, H. Wesselkock, **206**, 273.
- Eisen-2-Ammonium-2-fluoberyllat-6-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** N. N. Rây, **206**, 209.
- Eisen-4-Ammonium-6-rhodanid-3-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- Eisenarsenat (Fe<sup>III</sup>).** Peptisation durch FeCl<sub>3</sub> i. Ggw. v. org. Stoffen. H. P. Varma, S. Prakash, **205**, 241.
- 3-Eisen-1-carbid.** Bldg. a. Eisen u. Methan i. Ggw. v. MgO. R. Schenck, Fr. Kurzen, H. Wesselkock, **206**, 273.
- Eisen-1-carbonat.** Verh. b. Erhitzen; Oxydation durch CO<sub>2</sub>. J. Klärding, **207**, 246.
- Eisen-1-Cholinium-4-rhodanid-2-Chinolin (Fe<sup>III</sup>).** A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- Eisen-3-chlorid.** Peptisierungsmittel für Eisenphosphat, -arsenat, -molybdat, -wolfram. H. P. Varma, S. Prakash, **205**, 241.  
 — Rk.-kinetik d. Einw. a. Jodion; Einfl. v. Nichtelektrolyten usw. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.
- Eisenfluoberyllat-7-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** Darst., D. N. N. Rây, **205**, 257.
- Eisen-3-hydroxyd.** Alterung. A. Krause, A. Lewandowski, **206**, 328.
- γ-Eisen-1-oxo-1-hydroxyd.** A. Krause, A. Lewandowski, **206**, 328.
- α-Eisen-1-oxo-1-hydroxyd (Goethit).** Bldg. a. o.-Eisen-3-hydroxyd, Konst. A. Krause, A. Lewandowski, **206**, 328.
- Eisenion (Fe<sup>+</sup>).** Rk.-kinetik d. Einw. a. Jodion. Einfl. v. Nichtelektrolyten usw. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.
- Eisen-4-Kalium-6-rhodanid-3-Hydrat (Fe<sup>II</sup>).** A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- Eisenmolybdat (Fe<sup>III</sup>).** Peptisation durch FeCl<sub>3</sub> i. Ggw. v. org. Stoffen. H. P. Varma, S. Prakash, **205**, 241.
- Eisen-1-oxyd.** Gleichgew. d. Rk. FeO + Mn ⇌ Fe + MnO; Einfl. d. Temp. u. v. Zusätzen. W. Krings, H. Schackmann, **206**, 337.
- 2-Eisen-3-oxyd.** Red. durch CO-CO<sub>2</sub>-gemische i. Ggw. v. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.
- 3-Eisen-4-oxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- Eisenphosphat (Fe<sup>III</sup>).** Peptisation durch FeCl<sub>3</sub> i. Ggw. v. org. Stoffen. H. P. Varma, S. Prakash, **205**, 241.
- Eisenphosphat, blaues (Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>).** G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, **207**, 319.
- Eisen-1-ortho-phosphat (Fe<sup>III</sup>).** Red. zu blauem Eisenphosphat. G. Tammann, H. O. v. Samson-Himmelstjerna, **207**, 319.  
 — Red. durch CO-CO<sub>2</sub>-gemische. Bldg. v. Fe<sub>3</sub><sup>II</sup>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub> u. Fe<sub>3</sub><sup>II</sup>Fe<sub>2</sub><sup>III</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>. R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.
- 5-Eisen-4-ortho-phosphat (Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>).** Bldg. b. Red. v. Eisen-ortho-phosphat. R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.
- 3-Eisen-2-meta-phosphat-1-pyro-phosphat (Fe<sup>II</sup>).** Bldg. b. Red. v. Eisen-ortho-phosphat (Fe<sup>III</sup>). R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.
- Eisen-1-Pyridinium-4-rhodanid-2-Pyridin (Fe<sup>III</sup>).** A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- Eisen-3-rhodanid-3-Chinolin-1-Hydrat (Fe<sup>III</sup>).** A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- Eisen-2-rhodanid-2-Pyridin (Fe<sup>II</sup>).** A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.

- Eisen-2-rhodanid-4-Pyridin (Fe<sup>II</sup>).** Isomerie? A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- Eisen-3-rhodanid-3-Pyridin.** Verss. z. Darst. A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- 3-Eisen-8-rhodanid-10-Pyridin (Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>).** A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- Eisen-3-rhodanid-2-Pyridin-4(2)-Hydrat (Fe<sup>III</sup>).** A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- 3-Eisen-9-rhodanid-7-Pyridin-2-Hydrat (Fe<sup>III</sup>).** A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- 2-Eisen-1-ortho-silikat (Fe<sup>II</sup>).** Bldg. b. Red. v. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-gemischen. R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.
- Eisen-1-sulfid.** Zustandsdiagramm (Dampfdrucke), D., Röntgenogramm, Magnetismus. R. Juza, W. Biltz, K. Meisel, **205**, 273.
- Eisen-2-sulfid (Pyrit).** Zustandsdiagramm (Dampfdruck), D., Röntgenogramm, Magnetismus. R. Juza, W. Biltz, K. Meisel, **205**, 273.
- Eisen-1-Thallium-4-rhodanid-2-Pyridin (Fe<sup>III</sup>).** A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- Eisen-1-meta-titanat (Fe<sup>II</sup>).** Bldg. b. Red. v. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-gemischen. R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.
- 2-Eisen-1-ortho-titanat.** Bldg. b. Red. v. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-gemischen. R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.
- Eisenwolframat (Fe<sup>III</sup>).** Peptisation durch FeCl<sub>3</sub> i. Ggw. v. org. Stoffen. H. P. Varma, S. Prakash, **205**, 241.
- Elektrolyse v. Kryolith-Tonerdegemischen z. Darst. v. Al; Theorie.** P. P. Fedotieff, **206**, 267.
- Elektrolyte.** Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Reduktion v. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch HBr. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **205**, 401.
- Katalysatoren d. Oxydation v. HBr od. HCl durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. M. Bobtelsky, Ch. Radovensky-Cholatnikow, **206**, 161.
- Erbium-3-bromid.** Darst., Smp. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.
- Erbium-3-chlorid.** Darst., Smp. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.
- Erbium-3-jodid.** Darst., Smp., therm. Abbau. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.
- Erden, seltene.** Basizität v. La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y; Einteilung. G. Endres, **205**, 321.
- Terbin- u. Erbinhalogenide. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.
- Essigsäure.** Hydrate u. Hydroxoniumsalze. A. Hantzsch, **205**, 163.
- Essigsäureanhydrid.** Benetzungswärme d. Gemische m. Wasser an Kohle u. Silicagel. B. W. Iljin, W. A. Oschmann, N. L. Rebenko, N. K. Archangelskaja, **206**, 174.

**F**

- Färbung v. Silikatglas m. verschiedenen Zusätzen; Änderung durch versch. Strahlen.** J. Hoffmann, **205**, 193.
- Feste Stoffe.** Rk. zw. CaO u. PbCl<sub>2</sub> i. Ggw. v. AgCl. J. A. Hedvall, J. Bergstrand, **205**, 251.
- Fluehtlinientafeln** z. Ber. v. techn. Gasgleichgew. E. Schwarz von Bergkampf, **206**, 317.
- Fluoberyllat.** Doppelsalze zweiwert. Metalle. N. N. Rây, **206**, 209.
- v. zweiwert. Mett. N. N. Rây, **205**, 257.
- Fluorescenz** v. Silikatgläsern m. versch. Zusätzen. J. Hoffmann, **205**, 193.
- Fluoride v. Metalloiden;** D., Molarräume; Ber. d. Atomräume d. Fluorliganden. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- v. Schwefel, Selen, Tellur, Kohlenstoff; phys. Eigensch. W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.

- Fluorsulfonsäure.** Darst., D., Kp.; Ester. J. Meyer, G. Schramm, **206**, 24.  
**Fluorwasserstoff.** Bldgs.-wärme. H. v. Wartenberg, H. Schütza, **206**, 65.  
 — Darst., D. i. festen Zustand. L. Le Boucher, W. Fischer, W. Biltz, **207**, 61.  
**Formaldehyd.** Bldg. a.  $\text{CO}_2$  u. Carbonat durch Mg, Zn,  $\text{FeCO}_3$ ; Einfl. d. Lichtes. N. R. Dhar, A. Ram, **206**, 171.  
 — Vorkommen d. Banden i. Sonnenspektrum. N. R. Dhar, **206**, 270.

## G

- Gadolinium.** Basizität, Lösl.-prod. G. Endres, **205**, 321.  
**Gadolinium-3-bromid.** Darst., Smp. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.  
**Gadolinium-3-chlorid.** Darst., Smp. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.  
**Gadolinium-3-jodid.** Darst., Smp., therm. Abbau. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.  
**Gallium.** Lsgs.-wärme i. Bromlsgg. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 177.  
**Gallium-3-bromid.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 177.  
 — Darst., D., Smp., Kp., Leitverm. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.  
**Gallium-3-bromid-1-Ammoniak.** Darst., D., Lsgs.- u. Bldgs.-wärmten. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 187.  
**Gallium-3-bromid- $x$ -Ammoniak ( $x = 14, 9, 7, 6, 5$ ).** Darst., Dampfdruck, Lsgs.- u. Bldgs.-wärme, Vergleich m. analogen Verbb. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 187.  
**Gallium-2-chlorid.** Magnetismus. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 175.  
 — Verh. geg. Ammoniak. W. Klemm, W. Tilk, H. Jacobi, **207**, 187.  
**Gallium-3-chlorid.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 177.  
 — Darst., Smp., Kp., Leitverm., D. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.  
**Gallium-3-chlorid-1-Ammoniak.** Darst., D., Lsgs.- u. Bldgs.-wärmten. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 187.  
**Gallium-3-chlorid- $x$ -Ammoniak ( $x = 14, 7, 6, 5, 3$ ).** Darst., Dampfdruck, Lsgs.- u. Bldgs.-wärme; Vergleich m. analogen Verbb. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 187.  
**Gallium-3-jodid.** Bldgs.- u. Lsgs.-wärme. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 177.  
 — Darst., D., Smp., Kp., Leitverm. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.  
 — Magnetismus. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 175.  
**Gallium-3-jodid-1-Ammoniak.** Darst., D., Lsgs.- u. Bldgs.-wärme. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 187.  
**Gallium-3-jodid- $x$ -Ammoniak ( $x = 20, 13, 9, 7, 6, 5$ ).** Darst., Dampfdruck, Lsgs.- u. Bldgs.-wärme, Vergleich m. analogen Verbb. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 187.  
**2-Gallium-3-oxyd.** Smp., Schmelzdiagramm d. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.  
**Gefrierpunkte v. Magnesiumnitratlsgg.** A. Sieverts, W. Petzold, **205**, 113.  
**Germanate v. Alkali- u. Erdalkalimetallen;** Schmelzdiagramme, Abbau d. Hydrate. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.  
**Germanium-4-fluorid.** Darst., D. i. fl. u. festem Zustand. L. Le Boucher, W. Fischer, W. Biltz, **207**, 61.  
**Germanium-4-jodid.** Leitverm., el. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.  
**Germanium-2-oxyd.** Leitverm., el. W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.  
 — Schmelzdiagramme d. Systst.  $\text{GeO}_2-\text{K}_2\text{O}$  u.  $\text{GeO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ . R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.  
**Glas.** Herst. a. leicht kristallisierenden Stoffen. G. Tamman, A. Elbrächter, **207**, 268.  
 — v. Piperidin; Kristallisationsfläche. H. Elsner v. Gronow, W. Weyl, **206**, 224.  
 — v. Silikaten; Bestrahlungs- u. Eigenfärbungen; Fluorescenz. J. Hoffmann, **205**, 193.  
 — a. tern. Gemischen v.  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ . O. Ruff, F. Ebert, W. Loerpabel, **207**, 308.

- Gleichgewicht, heterogenes**, d. Entwässerung v. Al- u. Be-hydroxyden. R. Fricke, H. Severin, **205**, 287.
- d. Erstarrung v. KF-AlF<sub>3</sub>- u. LiF-AlF<sub>3</sub>-schmelzen. P. P. Fedotieff, K. Timofeeff, **206**, 263.
  - d. Erstarrung v. KNO<sub>2</sub>-NaNO<sub>2</sub>-schmelzen. J. Ettinger, **206**, 260.
  - zw. Hydroxyden d. selt. Erden u. ammoniak. Lsgg. G. Endres, **205**, 321.
  - d. Lösl. v. Seleniten d. K u. Na. J. Janitzki, **205**, 49.
  - d. Löslichkeit i. d. Systst.: CuCl<sub>2</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O u. NiCl<sub>2</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O. H. Benrath, **205**, 417.
  - d. Löslichkeit i. Syst. Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. A. Sieverts, W. Petzold, **205**, 113.
  - d. Rk. FeO + Mn = Fe + MnO; Temp.-abhängig., Einfl. v. Zusätzen. W. Krings, H. Schackmann, **206**, 337.
  - d. Rkk. Me<sub>2</sub>S + H<sub>2</sub> ⇌ H<sub>2</sub>S + 2Me u. Me<sub>2</sub>S ⇌ 2Me + S (Me = Ag, Cu). E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.
  - d. Rkk.: SnO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ⇌ SnO + H<sub>2</sub>O u. SnO<sub>2</sub> + CO ⇌ SnO + CO<sub>2</sub>. S. Tamaru, H. Sakurai, **206**, 49.
  - d. Schmelzens v. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gemischen m. anderen Oxyden. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
  - d. Schmelzens v. Germanaten. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.
  - i. Syst. Calcium-Schwefel-Sauerstoff. J. Zawadzki, **205**, 180.
  - i. Syst. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. J. Klärding, **207**, 246.
  - i. Syst. Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff; Einfl. v. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf die Red. v. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.
  - i. Syst. Eisen-Kohlenstoff-Wasserstoff u. Wolfram-Kohlenstoff-Wasserstoff i. Ggw. v. MgO. R. Schenck, Fr. Kurzen, H. Wesselkock, **206**, 273.
  - i. Syst.: Eisen-Sauerstoff. R. Schenck, Th. Dingmann, H. Kirscht, A. Kortengräber, **206**, 73.
  - i. Syst. Eisen-Schwefel; Dampfdrucke. R. Juza, W. Biltz, **205**, 273.
  - i. Syst. KNO<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. E. Jänecke, H. Hamacher, E. Rahlf, **206**, 357.
  - i. Syst. Wismut-Schwefel-Sauerstoff. R. Schenck, Fr. Speckmann, **206**, 378.
- Gleichgewicht, homogenes**, d. Diss. v. Arsensulfiden. E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.
- v. Gasrkk.; Fluchtlinentafeln z. Ber. E. Schwarz von Bergkampf, **206**, 317.
- Gleichgewichtskonstante** d. Rk.: FeO + Mn ⇌ Fe + MnO; Änderung durch Zusätze. W. Krings, H. Schackmann, **206**, 337.
- Glyeerin.** Einfl. a. d. Lichtabsorption v. Kupfersalzen u. Kupferamminen. F. Rosenblatt, **207**, 217.
- Einfl. a. d. Pept. v. Fe<sup>III</sup>-salzen durch FeCl<sub>3</sub>. H. P. Varma, S. Prakash, **205**, 241.
  - Einfl. a. d. Rk.-kinetik zw. Fe<sup>III</sup>- u. J'-ionen. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.
- Glyeerinester** v. Stearin-, Palmitin-, Myristin-, Laurinsäure; Polymorphie. C. Weygand, W. Grünzig, **206**, 304.
- Glykose.** Einfl. a. d. Pept. v. Eisenphosphat (Fe<sup>III</sup>) durch FeCl<sub>3</sub>. H. P. Varma, S. Prakash, **205**, 241.
- Goldhalogenide.** Magnetismus. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 175.
- Graphit** s. Kohlenstoff (Graphit).

**H**

- Härte** v. Blei-Cadmium-Nickellegg. nach versch. Vorbehandlung. B. Garre, A. Müller, **205**, 42.
- v. Metallen; Einfl. d. Kaltbearbtg. G. Tamman, F. Neubert, **207**, 87.
- Harnstoff.** Einfl. a. d. Pept. v. Eisensalzen (Fe<sup>III</sup>) durch FeCl<sub>3</sub>. H. P. Varma, S. Prakash, **205**, 241.
- Einfl. a. d. Rk.-kinetik zw. Fe<sup>III</sup>- u. J'-ionen. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.
  - Herst. i. Glastropfen. G. Tamman, A. Elbrächter, **207**, 268.
- Holmium-3-bromid.** Darst., Smp. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Galawowski, **207**, 353.

- Holmium-3-chlorid.** Darst., Smp. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.
- Holmium-3-jodid.** Darst., Smp., therm. Abbau. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.
- Homologe Reihen.** Ursachen alternierender Smpp. C. Weygand, W. Grünzig, **206**, 313.
- Hydrate v. Säuren;** Auffassung als Hydroxoniumsalze. A. Hantzsch, **205**, 163.
- Hydrazin.** Verbb. m. Silbersalzen. H. Gall, H. Roth, **206**, 369.
- Hydrogele.** Osmotische (permutoide) Bindung d. Wassers. E. Heymann, **207**, 257.
- Hydrolyse v. Chrom-3-nitratlsigg.** G. Jander, W. Scheele, **206**, 241.
- v. Platin-4-chloridlsigg. b. Einw. v. Kohle. E. Heymann, **207**, 251.
- d. Selenite v. K u. Na. J. Janitzki, **205**, 49.
- Hydrothermalsynthese v. Calciumaluminat-Hydraten.** S. Nagai, **207**, 313.
- v. Calciumsilikaten. S. Nagai, **207**, 321.
- v. Calciumsilikat-Hydraten. S. Nagai, **206**, 177.
- Hydroxoniumsalze v. Säuren;** Konfiguration. A. Hantzsch, **205**, 163.
- Hydroxyde v. Aluminium, Beryllium, Zink;** Energiediff. ihrer Formarten. R. Fricke, B. Wullhorst, **205**, 127.
- Hydroxylamin.** Bldg. a. Ammoniumnitratlsg. durch Metalle. H. Ehrig, **206**, 385.

**I, J**

- Indiumhalogenide.** Magnetismus. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 175.
- Jod-7-fluorid.** D., Mol.-raum; Atomraum v. J. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Jodium.** Einw. a. Bleiacetatlsgg. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **207**, 129.
- Rk.-kinetik d. Umsetzg. m. Fe<sup>+++</sup>-ion; Einfl. v. Nichtelektrolyten. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.
- 2-Jod-5-oxyd.** Reindarst., D. b. tiefen Tempp., Ausdehnung, Mol.-raum. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
- Jodsäure.** Darst., D. b. tiefen Tempp., Ausdehnung, Mol.-raum. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
- Ionenradius v. Lanthan, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y;** Bez. z. Basizität. G. Endres, **205**, 321.
- v. Metalloiden; ber. a. d. Mol.-raum v. Fluoriden. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Ionisierungsarbeit v. Metallen;** Bezz. z. Bldgs.-energie d. Verbb. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 177.
- Isomerie v. Eisen-2-rhodanid-4-Pyridin.** A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.
- Isotope v. Kalium;** Anreicherung v. K<sub>41</sub> in Pflanzen. K. Heller, C. L. Wagner, **206**, 152.

**K**

- Kalium.** Atomgew. d. Materials aus Pflanzenaschen. K. Heller, C. L. Wagner, **206**, 152.
- 2-Kalium-2chromat.** Herst. i. Glastropfen. G. Tamman, A. Elbrächter, **207**, 268.
- Kaliumfluorid.** Smp., Smpp. s. Gemische u. Verbb. m. AlF<sub>3</sub>. P. P. Fedotieff, K. Timofeeff, **206**, 263.
- 2-Kalium-2germanat.** Smp., Gleichgew. m. GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-schmelzen. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.
- 2-Kalium-4germanat.** Smp., Gleichgew. m. GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-schmelzen. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.
- 2-Kalium-1-meta-germanat.** Smp., Gleichgew. m. GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-schmelzen. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.
- Kalumion.** Einfl. a. d. Zusammensetzg. d. analytischen BaSO<sub>4</sub>-ndschlgg. F. L. Hahn, R. Keim, **206**, 398.

- Kaliumisotop K<sub>41</sub>.** Anreicherung i. Pflanzen? K. Heller, C. L. Wagner, **206**, 152.
- Kaliumnitrat.** Herst. i. Glastropfen. G. Tammann, A. Elbrächter, **207**, 268  
 — Lösl. i. fl. Ammoniak. A. J. Schattenstein, A. Monossohn, **207**, 204.  
 — Mischkristst. m. Ammoniumnitrat; Lösl.-gleichgeww. E. Jänecke, H. Hamacher, E. Rahlfs, **206**, 357.
- Kalumnitrit.** Smp., Smpp. d. Gemische m. NaNO<sub>2</sub>. J. Ettinger, **206**, 260.
- 2-Kalium-1-selenit.** Darst., Lösl., Hydrolyse. J. Janitzki, **205**, 49.
- Kalium-1-Hydro-1-selenit.** Darst., Lösl., Hydrolyse. J. Janitzki, **205**, 49.
- Kalium-3-Hydro-2-selenit.** Darst., Lösl. J. Janitzki, **205**, 49.
- 2-Kalium-1-pyro-selenit.** Darst., Lösl. J. Janitzki, **205**, 49.
- 2-Kalium-1-selenit-4-Hydrat.** Darst., Lösl. J. Janitzki, **205**, 49.
- Kaliumthiosulfat.** Rk.-mechanismus d. Zerfalls i. saurer Lsg. i. Ggw. v. Arsenigsäure. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- Kaltbearbeitung.** Einfl. a. Härte u. Auflösungsgeschw. v. Metallen. G. Tammann, F. Neubert, **207**, 87.
- Kaolin.** Aufnahme v. Silberoxyd b. Erhitzen m. Ag i. O<sub>2</sub>-gegenwart; Rk.-mechanismus. I. Westermann, **206**, 97.
- Katalyse** d. Rkk. zw. Wasserstoff-per-oxyd u. HBr od. HCl durch Chloride. M. Bobtelsky, Ch. Radovensky-Cholatnikow, **206**, 161.  
 — d. Red. v. Vanadinsäure durch HCl mittels Cu<sup>+</sup>, Pb<sup>++</sup> od. Ag<sup>+</sup>. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **206**, 113.  
 — d. Stannatbldg. a. SnO<sub>2</sub> + SrO durch H<sub>2</sub> od. CO. S. Tamaru, H. Sakurai, **206**, 49.  
 — d. Zers. v. Thiosulfat durch arsenige Säure. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- Katalyse, chemische.** Def. u. Unterscheidg. v. phys. Katalyse. C. Kröger, **205**, 369.
- Katalyse, heterogene,** v. binären Gasrkk.; Anwdg. d. Theorie auf versch. Rkk. C. Kröger, **206**, 289.  
 — v. bin. Gasrkk.; Systematik, Rk.-mechanismus. C. Kröger, **205**, 369.
- Keto-Enoltautomerie** als Polymorphiemodell. C. Weygand, **205**, 414.
- Knistersalz.** Struktur, Gaseinschlüsse, Bldg. G. Tammann, K. Seidel, **205**, 209.
- Kobalt-2-meta-aluminat.** Smp. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- Kobaltammine (Co<sup>III</sup>).** 4-Ammoniak-2-Aquo-Kobalt-molybdat u. -wolframat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 2(4-Ammoniak-1-Carbonato-Kobalt)-1-ortho-molybdat-2-Hydrat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 2(4-Ammoniak-1-Carbonato-Kobalt)-1-ortho-wolframat-2-Hydrat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 2(4-Ammoniak-2-Nitrito-Kobalt)-1-ortho-molybdat-5H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 2(4-Ammoniak-1-Oxalato-Kobalt)-1-ortho-molybdat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 2(4-Ammoniak-1-Oxalato-Kobalt)-1-ortho-wolframat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 2(5-Ammoniak-1-Aquo-Kobalt)-3-molybdat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 2(5-Ammoniak-1-Aquo-Kobalt)-1-ortho-molybdat-2-2molybdat-4-Hydrat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 2(5-Ammoniak-1-Aquo-Kobalt)-3-ortho-wolframat-3-Hydrat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 2(5-Ammoniak-1-Aquo-Kobalt)-2-ortho-wolframat-1-2wolframat-6-Hydrat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 5-Ammoniak-1-Chloro-Kobalt-1-ortho-molybdat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 5-Ammoniak-1-Chloro-Kobalt-1-ortho-wolframat. E. Neusser, **207**, 385.

- Kobaltammine (Co<sup>III</sup>).** 5-Ammoniak-1-Nitrato-Kobalt-1-*ortho*-molybdat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 5-Ammoniak 1-Nitrato-Kobalt-1-2wolframat-2-Hydrat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 5-Ammoniak-1-Nitrito-Kobalt-1-*ortho*-molybdat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 5-Ammoniak-1-Nitrito-Kobalt-1-*ortho*-wolframat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 5-Ammoniak-1-*iso*-Rhodanato-Kobalt-1-*ortho*-molybdat-2-Hydrat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 5-Ammoniak-1-*iso*-Rhodanato-Kobalt-1-*ortho*-wolframat-2-Hydrat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 6-Ammoniak-Kobalt-1-chlorid-1-molybdat(-3-Hydrat). E. Neusser, **207**, 385.  
 — 6-Ammoniak-Kobalt-1-chlorid-1-wolframat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 2(6-Ammoniak-Kobalt)-2-*ortho*-molybdat-1-2molybdat-6-Hydrat. E. Neusser, **207**, 385.  
 — 2(6-Ammoniak-Kobalt)-2-*ortho*-wolframat-1-2wolframat-6-Hydrat. E. Neusser, **207**, 385.
- Kobalt-2-Ammonium-2-fluoberyllat-6-Hydrat.** N. N. Rây, **206**, 209.  
**Kobalt-fluoberyllat-7(6)-Hydrat.** Darst., D. N. N. Rây, **205**, 257.  
**Kobalt-2-Kalium-2-fluoberyllat-6-Hydrat.** N. N. Rây, **206**, 209.  
**Kobalt-1-oxyd.** J. A. Hedvall, T. Nilsson, **205**, 425.  
 — Schmelzdiagramm d. Gemische m. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.  
**2-Kobalt-3-oxyd.** Darst. J. A. Hedvall, T. Nilsson, **205**, 425.  
**3-Kobalt-4-oxyd.** Darst.; Verh. geg. ZnO. J. A. Hedvall, T. Nilsson, **205**, 425.  
**Kohle.** Adsorptionsgleichgew. m. CO<sub>2</sub>; Geschw. d. Gasabgabe. G. Tammann, K. Seidel, **205**, 209.  
 — Benetzungswärme i. Wasser-Essigsäureanhidrid-Gemischen. B. W. Iljin, W. A. Oschmann, N. L. Rebenko, N. K. Archangelskaja, **206**, 174.  
 — Einw. a. Platinchloridlsgg.; Adsorption v. Platinoxyd. E. Heymann, **207**, 251.
- Kohle (Steinkohle).** Rk.-kinetik d. CO<sub>2</sub>-abgabe. G. Tammann, K. Seidel, **205**, 209.
- Kohlen-1-oxyd.** Katalysator d. Rk. zw. SnO<sub>2</sub> u. SrO; Gleichgew. d. Rk.: SnO<sub>2</sub> + CO ⇌ SnO + CO<sub>2</sub>. S. Tamaru, H. Sakurai, **206**, 49.  
 — Verbrennung zu CO<sub>2</sub>; Wirksamkeit versch. Katalysatoren. C. Kröger, **205**, 369.
- Kohlen-2-oxyd.** Ausbrüche in Bergwerken; Rk.-kinetik d. Abgabe aus Kohlen u. Mergel. G. Tammann, K. Seidel, **205**, 209.  
 — Bldg. a. CO u. O<sub>2</sub>; Wirksamkeit versch. Katalysatoren. C. Kröger, **205**, 369.  
 — Einfl. a. d. Zerfall v. Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i. Lsg. R. Stumper, **206**, 217.  
 — Einw. a. FeO. J. Klärding, **207**, 246.  
 — Fluchtlinientafel z. Ber. d. Diss.-gleichgew. E. Schwarz von Bergkampf, **206**, 317.  
 — Oxydierende Einw. a. Eisen; Einfluß d. Verteilung u. v. Zusätzen. R. Schenck, Th. Dingmann, H. Kirscht, A. Kortengräber, **206**, 73.  
 — Red. zu Formaldehyd. N. R. Dhar, A. Ram, **206**, 171.
- Kohlenstoff.** Gleichgew., het., i. Syst. Fe-C-O; Einfl. v. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.
- Kohlenstoff (Graphit).** Quellung durch H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Brom usw. sowie anod. Polarisierung; Färbung; Peptisierung. H. Thiele, **206**, 407.  
 — Vorgänge b. Aufblähen. H. Thiele, **207**, 340.
- Kohlenstoff-4-fluorid.** D., Dampfdichte, Dampfdruck, Ausdehnung, Smp., Mol.-gew. u. -raum. W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.  
 — D., Mol.-raum; Atomraum v. C. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.

- Kohlenstoff-2-sulfid.** Einfl. a. d. Lsgs.-geschw. v. Zink. K. Jabczynski, K. Kulesza, **207**, 157.  
 — Rk.-mechanismus d. Rk.:  $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$  i. Ggw. v. Katalysatoren. C. Kröger, **205**, 369.  
 — Red. zu  $\text{CH}_4$  i. Ggw. v. Katalysatoren; Rk.-mechanismus. C. Kröger, **205**, 369.  
 — Ultraviolettspektrum; Vorkommen i. d. Sonnenatmosphäre. N. R. Dhar, **207**, 209.
- Kolloidlösung** v. Graphit i. Pyro-Schwefelsäure. H. Thiele, **206**, 407.
- Konfiguration** v. Hydroxoniumsalzen. A. Hantzsch, **205**, 163.
- Konstitution** v. Pyro-Schwefelsäure u. Pyro-Sulfat. P. Baumgarten, **207**, 111.
- Korngröße.** Einfl. a. d. Martensitbldg. i. Nickelstahl. E. Scheil, **207**, 21.
- Kristallgitter** v. Rhenium-3-oxyd. K. Meisel, **207**, 113.  
 — v. Zinkoxyd. G. F. Hüttig, K. Toischer, **207**, 273.  
 — v.  $\beta$ -Zirkonium. W. G. Burgers, **205**, 81.
- Kristallisation** v. Calciumaluminatsgg. G. Assarsson, **205**, 335.
- Kristallisationsfläche** unterkühlter Flüssigkeiten. H. Elsner v. Gronow, W. Weyl, **206**, 224.
- Kristallstruktur** v. Selen-2-Ammonium-6-bromid. L. Sieg, **207**, 93.  
 — d. Verbb. i. Syst. Sb-Cd. E. Abel, J. Adler, F. Halla, O. Redlich, **205**, 398.
- Kryolith** s. Aluminium-3-Natrium-6-fluorid.
- Kupfer.** Krist. poloniumhalt. Schmelzen. G. Tammann, A. v. Löwis of Menar, **205**, 145.  
 — Verh. geg. (ammoniak.) Salzlsogg. H. Ehrig, **206**, 385.  
 — Wachstumsformen. G. Tammann, K. L. Dreyer, **205**, 77.
- Kupferammine ( $\text{Cu}^{II}$ ).** 2-Äthylendiamin-2-Aquo-Kupfersalze; Lichtabsorption i. Ggw. v. Glycerin, Mannit, Biuret. F. Rosenblatt, **207**, 217.
- Kupfer-2-Ammonium-2-fluoberyllat-6-Hydrat ( $\text{Cu}^{II}$ ).** N. N. Rây, **206**, 209.
- Kupferbiuret ( $\text{Cu}^{II}$ ).** Lichtabsorption i. versch. Lsgs.-mitteln. F. Rosenblatt, **207**, 217.
- Kupfer-per-chlorat ( $\text{Cu}^{II}$ ).** Lichtabsorption i. Ammoniak. F. Rosenblatt, **207**, 217.
- Kupfer-2-chlorid-2-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst.  $\text{CuCl}_2-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ . H. Benrath, **205**, 417.
- Kupferfluoberyllat-5-Hydrat.** N. N. Rây, **205**, 257.
- Kupferion.** Katalysator d. Red. v. Vanadinsäure durch HCl. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **206**, 113.
- Kupfer-1-Lithium-3-chlorid-2-Hydrat.** Lösl.-gleichgew. i. Syst.  $\text{CuCl}_2-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ . H. Benrath, **205**, 417.
- Kupfer-1-oxyd.** Lösl. i. ammoniak. Ammonsalzlsogg. H. Ehrig, **206**, 385.
- 2-Kupfer-1-oxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- Kupfersulfat.** Lichtabsorption i. Mannitlsg. F. Rosenblatt, **207**, 217.
- 2-Kupfer-1-sulfid.** Dampfdruck, Gleichgew., het., d. Rk.  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 2\text{Cu}$ ; Bldgs.-wärme. E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.

**L**

- Lanthan.** Basizität, Lösl.-prod. G. Endres, **205**, 321.  
 — Lsgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.  
 — Wärmetönung d. Azotierung. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **207**, 145.
- Lanthan-1-nitrid.** Bldgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **207**, 145.  
 — Lsgs.- u. Bldgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.
- 2-Lanthan-3-oxyd.** Smp., Schmelzdiagramm d. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- Legierungen** v. Eisen u. Nickel (Nickelstahl); Umwandlg. v. Austenit i. Martensit unter Belastung. E. Scheil, **207**, 21.

- Legierungen, binäre, v.** Polonium; Darst., Kristallisation. G. Tammann, A. v. Löwis of Menar, **205**, 145.
- Legierungen, ternäre, v.** Blei, Cadmium u. Nickel; Härtbarkeit. B. Garre, A. Müller, **205**, 42.
- Leitvermögen, elektrisches, v.** Galliumhalogeniden,  $\text{SnJ}_4$ ,  $\text{TiJ}_4$ ,  $\text{GeJ}_4$ . W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.
- d. Oxyde v. Si u. Ge, d. *Ortho*-Silikate u. *Ortho*-Germanate v. Mg. W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.
- Licht.** Einfl. a. d. Formaldehydbldg. aus  $\text{CO}_2$  u. Carbonat. N. R. Dhar, A. Ram, **206**, 171.
- Lichtabsorption** v. Kupferamminen, auch i. Ggw. v. Glycerin, Mannit, Biuret. F. Rosenblatt, **207**, 217.
- Lithiumchlorid.** Lösl., Lösl.-gleichgeww. i. Syst.  $\text{LiCl}-\text{CuCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{LiCl}-\text{NiCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ . H. Benrath, **205**, 417.
- Lithiumfluorid.** Smp., Smpp. s. Gemische u. Verbb. m.  $\text{AlF}_3$ . P. P. Fedotieff, K. Timofeeff, **206**, 263.
- 2-Lithium-1-meta-germanat.** Darst. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.
- Lithiumhalogenid-Ammoniakate.** D., Valenzfelder. G. Beck, **206**, 416.
- Löslichkeit** v. Blei-*hydroxy*-halogeniden. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **207**, 129.
- v. Kaliumnitrat i. fl. Ammoniak. A. J. Schattenstein, A. Monossohn, **207**, 204.
- v. Lithiumchlorid. H. Benrath, **205**, 417.
- d. Magnesiumnitrat-Hydrate; Polythermen. A. Sieverts, W. Petzold, **205**, 113.
- v. Sauerstoff i. Eisen. H. Dünwald, C. Wagner, **205**, 205.
- v. Sauerstoff i. Eisen. R. Schenck, Th. Dingmann, H. Kirscht, A. Korten-gräber, **206**, 73.
- Löslichkeitsgleichgewichte** d. Selenite v. K u. Na. J. Janitzki, **205**, 49.
- d. Systst.:  $\text{CuCl}_2-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{NiCl}_2-\text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}$ . H. Benrath, **205**, 417.
- i. Syst.  $\text{KNO}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ . E. Jänecke, H. Hamacher, E. Rahlf, **206**, 357.
- Löslichkeitsprodukt** d. Hydroxyde v. La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Y. G. Endres, **205**, 321.
- Lösungsgeschwindigkeit** v. Metallen; Einfl. d. Kaltbearbtg. G. Tammann, F. Neubert, **207**, 87.
- v. Zink i. Ggw. v.  $\text{CN}'$ ,  $\text{CNS}'$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$  usw. K. Jableczynski, K. Kulesza, **207**, 157.
- Lösungswärme** s. Wärmetonung d. Lsg.
- Luft.** Einfl. a. d. Zerfall v.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  i. Lsg. R. Stumper, **206**, 217.

**M**

- Magnesium.** Einw. a.  $\text{CO}_2$ - u. Carbonatlsogg. unter Bldg. v. Formaldehyd. N. R. Dhar, A. Ram, **206**, 171.
- Härte u. Lsgs.-geschw. nach Kaltbearbtg. u. Anlassen. G. Tammann, F. Neubert, **207**, 87.
- Lsgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.
- Verh. geg. (ammoniak.) Salzlsogg. H. Ehrig, **206**, 385.
- Magnesium-2-meta-aluminat.** Smp. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- Magnesiumcarbonat, basisches.** Abgabe v.  $\text{CO}_2$ . G. Tammann, K. Seidel, **205**, 209.
- 2-Magnesium-1-ortho-germanat.** Darst., Leitverm., el., Diff. u. Rk.-verm. m.  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , Polymorphie. W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.
- Magnesium-2-nitrat.** Lösl.-gleichgeww. A. Sieverts, W. Petzold, **205**, 113.
- Magnesium-2-nitrat-2-Hydrat.** Lösl.-gleichgeww., Dampfdruck. A. Sieverts, W. Petzold, **205**, 113.
- Magnesium-2-nitrat-4-Hydrat.** Dampfdruck; Metastab. Lösl.-gleichgeww. A. Sieverts, W. Petzold, **205**, 113.

- Magnesium-2-nitrat-6-Hydrat.** Lösl.-gleichgew., Dampfdruck. A. Sieverts, W. Petzold, **205**, 113.
- Magnesium-2-nitrat-9-Hydrat.** Lösl.-gleichgew., Dampfdruck. A. Sieverts, W. Petzold, **205**, 113.
- 3-Magnesium-2-nitrid.** Lsgs.- u. Bldgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.
- Magnesium-1-oxyd.** Diff. u. Rk.-verm. geg.  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ . W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.
- Schmelzdiagramm d. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
  - Schmelzflächen d. tern. Syst.:  $\text{ZrO}_2$ - $\text{ThO}_2$ - $\text{MgO}$ . O. Ruff, F. Ebert, W. Loerpabel, **207**, 308.
- 2-Magnesium-1-ortho-silikat.** Darst., Leitverm., el., Diff. u. Rk.-verm. geg.  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  u.  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ . W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.
- Magnetismus v. Eisensulfiden.** R. Juza, W. Biltz, **205**, 273.
- v. Gallium-, Indium-, Thallium-, Goldhalogeniden. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 175.
  - v. Zinkoxyd. G. F. Hüttig, K. Toischer, **207**, 273.
- Magnetkies.** Zustandsdiagr. (Dampfdruck), D., Röntgenogramm, Magnetismus. R. Juza, W. Biltz, K. Meisel, **205**, 273.
- Mangan.** Einfl. a. d. Färbg. v. Silikatgläsern b. Bestrahlungen. J. Hoffmann, **205**, 193.
- Gleichgew., het., d. Rk.:  $\text{Mn} + \text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{MnO}$ ; Einfl. d. Temp. u. v. Zusätzen. W. Krings, H. Schackmann, **206**, 337.
  - Lsgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.
- Mangan-2-Ammonium-2-fluoberyllat-6-Hydrat.** N. N. Rāy, **206**, 209.
- 5-Mangan-2-nitrid.** Lsgs.- u. Bldgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.
- Mangan-1-oxyd.** Gleichgew., het., d. Rk.:  $\text{MnO} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{Mn}$ ; Einfl. d. Temp. u. v. Zusätzen. W. Krings, H. Schackmann, **206**, 337.
- 3-Mangan-4-oxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- Mannit.** Einfl. a. d. Lichtabsorption v. Kupfersalzen u. Kupferamminen. F. Rosenblatt, **207**, 217.
- Herst. i. Glastropfen. G. Tamman, A. Elbrächter, **207**, 268.
- Martensit.** Bldg. a. Austenit i. Nickelstählen; Einfl. d. Belastung usw. E. Scheil, **207**, 21.
- Maßanalyse, potentiometrische.** Anwdg. z. Teststellg. d. Formeln v. Silber-Kaliumthiosulfaten. G. Spacu, J. G. Murgulescu, **207**, 150.
- v. Sub-Phosphorsäure m. Ag'. L. Wolf, W. Jung, L. P. Uspenskaja, **206**, 125.
- Mergel.** Abgabe v. Kohlen-2-oxyd. G. Tamman, K. Seidel, **205**, 209.
- Metalle.** Aktivierung durch fremde Zusätze. R. Schenck, Fr. Kurzen, H. Wesselkock, **206**, 273.
- Härte u. Lsgs.-geschw. nach Kaltbearbtg. u. Anlassen. G. Tamman, F. Neubert, **207**, 87.
  - als Katalysatoren v. Gasrkk. C. Kröger, **205**, 369.
  - als Katalysatoren v. Gasrkk. C. Kröger, **206**, 289.
  - Verh. geg. Ammoniumsalzlsogg. H. Ehrig, **206**, 385.
- Metallkristalle.** Wachstumsformen. G. Tamman, K. L. Dreyer, **205**, 77.
- Methan.** Einw. a. Eisen od. Wolfram i. Ggw. v.  $\text{MgO}$ ; Beeinflussung d. Carbid-bldg. durch d. Zusatz. R. Schenck, Fr. Kurzen, H. Wesselkock, **206**, 273.
- Oxydation durch  $\text{O}_2$  u.  $\text{CO}_2$ ; Rk.-mechanismus; Wirkg. d. Katalysatoren. C. Kröger, **206**, 289.
- $\alpha$ -Methyläthylen.** Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tamman, A. Rühenbeck, **207**, 368.
- Methylalkohol.** Einfl. a. d. Rk.-kinetik zw.  $\text{Fe}^{++}$ - u.  $\text{J}'$ -ionen. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.

- Methylfluosulfonat.** Darst., D., Kp. J. Meyer, G. Schramm, **206**, 24.
- Minerale.** Apatit, Hydroxylapatit u. ähnl. Verbb.; Röntgenogramm. G. Trömel, H. Möller, **206**, 227.
- Calciumsilikate; hydrothermale Synthese. S. Nagai, **206**, 177.
  - Calciumsilikate; hydrotherm. Synthese. S. Nagai, **207**, 321.
  - Eisensulfide (Pyrit, Magnetkies, Troilit); Zustandsdiagramm, Röntgenogramm, D., Magnetismus. R. Juza, W. Biltz, K. Meisel, **205**, 273.
  - Knistersalz; Struktur, Gaseinschlüsse, Bldg. G. Tammann, K. Seidel, **205**, 209.
  - Mergel; Abgabe v.  $\text{CO}_2$ . G. Tammann, K. Seidel, **205**, 209.
  - Quarz (Rosenquarz; Amethyst), Ursache d. Färbg. J. Hoffmann, **205**, 193.
  - Spateisenstein; Röst- u. Reduktionsverh. J. Klärding, **207**, 246.
- Mischkristalle** hochschmelzender Oxyde m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- v. Kalium- u. Ammoniumnitrat; Lösl. E. Jänecke, H. Hamacher, E. Rahlfs, **206**, 357.
  - i. d. tern. Systst. a.  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CeO}_2$ . O. Ruff, F. Ebert, W. Loerpabel, **207**, 308.
- Molargewicht** v. Aluminiumhalogeniden a. Dampfdichte u. Dampfdruck. W. Fischer, O. Rahlfs, **205**, 1.
- v. Schwefel-, Selen-, Tellur-6-fluorid u.  $\text{CF}_4$ . W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.
- Molarraum** d. Aluminiumhalogenide. O. Hülsmann, W. Biltz, **207**, 371.
- v. Fluoriden d. Nichtmetalle. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
  - v. Fluorwasserstoff u. Fluoriden b. tiefen Tempp. L. Le Boucher, W. Fischer, W. Biltz, **207**, 61.
  - v. Galliumhalogeniden usw. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.
  - v. Salpeter-, Schwefel-, Phosphorsäure u. verw. Stoffen. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
  - v. Schwefel-, Selen-, Tellur-6-fluorid u.  $\text{CF}_4$ . W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.
- Molekulargewicht** s. Molargewicht.
- Monotropie** d. Triglyceride. C. Weygand, W. Grüntzig, **206**, 304.
- Molybdän-5-chlorid-9-Ammoniak.** D., Bldgs.-wärme, Valenzfeld. G. Beck, **206**, 416.
- Molybdän-6-fluorid.** D., Mol.-raum; Atomraum v. Mo. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Molybdate** v. Kobaltamminen. E. Neusser, **207**, 385.

**N**

- Naphthalin.** Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tammann, A. Rühenbeck, **207**, 368.
- 3-Natrium-1-ortho-aluminat.** Rolle b. d. Elektrolyse v. Kryolith-Tonerdeschmelzen. P. P. Fedotieff, **206**, 267.
- Natriumchlorid (Knistersalz).** Struktur, Gaseinschlüsse, Bldg. G. Tammann, K. Seidel, **205**, 209.
- 2-Natrium-2-chromat.** Herst. i. Glastropfen. G. Tammann, A. Elbrächter, **207**, 268.
- 2-Natrium-2-germanat.** Smp., Gleichgew. m.  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ -schmelzen. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.
- 2-Natrium-4-germanat.** Smp., Gleichgew. m.  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ -schmelzen. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.
- 2-Natrium-1-meta-germanat.** Smp., Gleichgew. m.  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ -schmelzen. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.
- 2-Natrium-1-meta-germanat-7-Hydrat.** Darst., Abbau. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.
- Natriumnitrat.** Bldg. a.  $\text{NaNO}_2$  u.  $\text{NO}_2$ ; Red. durch NO. J. Szper, K. Fiszman, **206**, 257.
- Herst. i. Glastropfen. G. Tammann, A. Elbrächter, **207**, 268.

- Natriumnitrit.** Oxydation zu  $\text{NaNO}_3$  durch  $\text{NO}_2$ ; Bldg. a.  $\text{NaNO}_3$  u.  $\text{NO}_2$ . J. Szper, K. Fiszman, **206**, 257.  
 — Smp., Smpp. d. Gemische m.  $\text{KNO}_3$ . J. Ettinger, **206**, 260.
- 2-Natrium-1-selenid.** Darst., Lösl., Hydrolyse. J. Janitzki, **205**, 49.
- Natrium-1-Hydro-1-selenit.** Darst., Lösl., Hydrolyse. J. Janitzki, **205**, 49.
- Natrium-3-Hydro-2-selenit.** Darst., Lösl., Hydrolyse. J. Janitzki, **205**, 49.
- 2-Natrium-1-pyro-selenit.** Darst., Lösl. J. Janitzki, **205**, 49.
- 2-Natrium-1-selenit-5-Hydrat.** Lösl. J. Janitzki, **205**, 49.
- 2-Natrium-1-selenit-8-Hydrat.** Lösl. J. Janitzki, **205**, 49.
- Natrium-1-Hydro-1-selenit-3-Hydrat.** Darst., Lösl. J. Janitzki, **205**, 49.
- Natriumthiosulfat.** Rk.-mechanismus d. Zerfalls i. saurer Lsg. i. Ggw. v. Arsenigsäure. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- 2-Natrium-1-wolframat.** Wasserstoffionenkonz. s. Lsgg. b. Zusatz v. SS. W. Qvist, A. Lund, **205**, 87.
- Neodym.** Basizität, Lösl.-prod. G. Endres, **205**, 321.
- Neutralsalze.** Einfl. a. d. Rk.-kinetik zw.  $\text{Fe}^{+++}$ - u.  $\text{J}'$ -ionen i. Ggw. v. Nicht-elektrolyten. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.
- Nickel.** Legg. m. Eisen; Umwandlg. v. Austenit i. Martensit. E. Scheil, **207**, 21.  
 — Legg., tern., m. Blei u. Cadmium; Härtbarkeit. B. Garre, A. Müller, **205**, 42.  
 — Verh. geg. Stickstoff-1-oxyd u. Sauerstoff. M. Centnerszwer, H. Zyskowicz, **206**, 252.
- Nickel-2-meta-aluminat.** Smp. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- Nickel-2-Ammonium-2-fluoberyllat-6-Hydrat.** N. N. Rây, **206**, 209.
- Nickel-2-chlorid.** Lösl., Lösl.-gleichgew. i. Syst.  $\text{NiCl}_2\text{-LiCl-H}_2\text{O}$ . H. Benrath, **205**, 417.
- Nickel-2-chlorid-2-Hydrat.** Lösl. H. Benrath, **205**, 417.
- Nickel-2-chlorid-4-Hydrat.** Lösl. H. Benrath, **205**, 417.
- Nickel-2-chlorid-6-Hydrat.** Lösl. H. Benrath, **205**, 417.
- Nickelfluoberyllat-7(6)-Hydrat.** Darst., D. N. N. Rây, **205**, 257.
- Nickel-2-Kalium-2-fluoberyllat-6-Hydrat.** N. N. Rây, **206**, 209.
- Nickel-2-Kalium-1-fluoberyllat-1-sulfat-6-Hydrat.** N. N. Rây, **206**, 209.
- Nickel-1-Lithium-3-chlorid-2-Hydrat.** Lösl. H. Benrath, **205**, 417.
- Nickel-2-Lithium-4-chlorid-4-Hydrat.** Lösl. H. Benrath, **205**, 417.
- Nickel-4-Lithium-6-chlorid-4-Hydrat.** Lösl. H. Benrath, **205**, 417.
- Nickel-1-oxyd.** Diff. u. Rk.-verm. geg.  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  u.  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ . W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.  
 — Schmelzdiagramm d. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- Nickel-1-oxyd, dunkelblaues.** M. Centnerszwer, H. Zyskowicz, **206**, 252.
- Nickel-2-Rubidium-2-fluoberyllat-6-Hydrat.** N. N. Rây, **206**, 209.
- 2-Nickel-1-ortho-silikat.** Darst., Diff. u. Rk.-verm. gegen  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.
- Nickelstahl.** Umwandlg. v. Austenit i. Martensit unter Belastung. E. Scheil, **207**, 21.
- Nitrit.** Bldg. a. Nitrat durch Einw. v. Metallen. H. Ehrig, **206**, 385.

**O**

- Organische Verbindungen.** Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tammann, A. Rühenbeck, **207**, 368.
- Oxydation v. Brom- od. Chlorwasserstoff durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  i. Ggw. v. Elektrolyten.** M. Bobtelsky, Ch. Radovensky-Cholatnikow, **206**, 161.
- Oxyde als Katalysatoren v. Gasrkk.** C. Kröger, **205**, 369.  
 — als Katalysatoren v. Gasrkk. C. Kröger, **206**, 289.
- Oxyde, hochfeuerfeste.** Schmelzdiagramme. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- Oxydhydrate.** Osmotische (permutoide) Bindung d. Wassers. E. Heymann, **207**, 257.

## P

- Palladiumhalogenide.** D., Valenzfelder. G. Beck, **206**, 416.
- Palladiumhalogenid-Ammoniakate.** D., Valenzfelder. G. Beck, **206**, 416.
- Peptisation v. Eisen(Fe<sup>III</sup>)-arsenat, -phosphat, -wolframat, -molybdat durch FeCl<sub>3</sub> in Ggw. v. org. Stoffen.** H. P. Varma, S. Prakash, **205**, 241.
- v. Graphit durch Pyro-Schwefelsäure. H. Thiele, **206**, 407.
- Periodisches System.** Bezz. d. Elemente d. III. Gruppe. W. Klemm, W. Tilk, H. Jacobi, **207**, 187.
- d. Elemente; Stellg. d. Galliumhalogenide. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.
- Phosphor.** Oxydation durch H<sub>2</sub>O-dampf; Rk.-mechanismus; Wirkg. d. Katalysatoren. C. Kröger, **206**, 289.
- Phosphor-3-bromid-3-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Phosphor-5-bromid-5-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Phosphor-5-chlorid-5-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Phosphor-2-chlorid-1-phenolat-2-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Phosphor-4-chlorid-1-phenolat-4-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Phosphor-3-jodid-2-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- 2-Phosphor-5-oxyd.** Einfl. a. d. Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O. R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.
- Reindarst., D. b. tiefen Tempp., Ausdehnung, Mol.-raum. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
- Phosphorsäure.** Darst., D. b. tiefen Tempp., Ausdehnung, Mol.-raum. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
- Meta-Phosphorsäure.** Darst., D. b. tiefen Tempp., Ausdehnung, Mol.-raum. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
- Sub-Phosphorsäure.** Best., maßanalyt.-potentiometr. m. Ag<sup>+</sup>. L. Wolf, W. Jung, L. P. Uspenskaja, **206**, 125.
- Piperidin.** Kristallisierungsfläche s. Glas. H. Elsner v. Gronow, W. Weyl, **206**, 224.
- Platinchlorid.** Katalysator d. Red. v. Vanadinsäure durch HCl. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **206**, 113.
- Platin-4-chlorid.** Einw. v. Kohle a. s. Lsgg., Hydrolyse; Adsorption v. Platin-oxyd a. Kohle. E. Heymann, **207**, 251.
- Platinoxyd.** Adsorption an Kohle aus PtCl<sub>4</sub>-Lsgg. E. Heymann, **207**, 251.
- Polonium.** Verh. b. Krist. v. Metallen; Lösl. i. Mett. G. Tammann, A. v. Löwis of Menar, **205**, 145.
- Polymorphie** d. Hydroxyde v. Aluminium, Beryllium, Zink; Energiediff. d. Formarten. R. Fricke, B. Wullhorst, **205**, 127.
- v. Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat u. d. Mischkristst. E. Jänecke, H. Hämmerer, E. Rahlf, **206**, 357.
- v. Magnesium-ortho-germanat. W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.
- v. Triglyceriden. C. Weygand, W. Grüntzig, **206**, 304.
- d. Triglyceride; Bezz. z. d. Smpp. C. Weygand, W. Grüntzig, **206**, 313.
- v. Zinkoxyd. G. F. Hüttig, K. Toischer, **207**, 273.
- v. Zirkonium; Kristallgitter u. D. d.  $\beta$ -Form. W. G. Burgers, **205**, 81.
- Polymorphiemodell.** C. Weygand, **205**, 414.
- Polythermen** d. tern. Systst. CuCl<sub>2</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O u. NiCl<sub>2</sub>-LiCl-H<sub>2</sub>O. H. Benrath, **205**, 417.
- Praseodym.** Basizität, Lösl.-prod. G. Endres, **205**, 321.
- n-Propylalkohol.** Einfl. a. d. Rk.-kinetik zw. Fe<sup>III</sup>- u. J'-ionen. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.
- Pyrit.** Zustandsdiagr. (Dampfdruck), D., Röntgenogramm, Magnetismus. R. Juza, W. Biltz, K. Meisel, **205**, 273.

## Q

- Quarz.** Ursache d. Färbg. v. Rosenquarz u. Amethyst. J. Hoffmann, **205**, 193.  
**2-Quecksilber-2-acetat.** Verh. geg. Rhodanide. J. Fialkow, **205**, 235.  
**2-Quecksilber-2-benzoat.** Verh. geg. Rhodanide. J. Fialkow, **205**, 235.  
**2-Quecksilber-2-bromid.** Verh. geg. Rhodanide. J. Fialkow, **205**, 235.  
**2-Quecksilber-2-chlorid.** Verh. geg. Rhodanide. J. Fialkow, **205**, 235.  
**2-Quecksilber-2-jodid.** Verh. geg. Rhodanide. J. Fialkow, **205**, 235.  
**2-Quecksilber-1-sulfat.** Verh. geg. Rhodanide. J. Fialkow, **205**, 235.  
**Quellung v. Graphit durch  $H_2S_2O_7$ .** Br od. anod. Polarisation. H. Thiele, **206**, 407.

## R

**Radium F s. Polonium.**

- Reaktionsgeschwindigkeit** d. Abgabe v.  $CO_2$  durch Kohle. G. Tammann, K. Seidel, **205**, 209.  
— d. Reduktion v. Vanadinsäure durch HBr i. konz. Elektrolytlsgg. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **205**, 401.

**Reaktionskinetik** d. Aufnahme v. Silberoxyd durch Oxyde u. Kaolin. I. Westermann, **206**, 97.

- zw.  $Fe^{III}$ - u.  $J'$ -ionen; Einfl. v. Nichtelektrolyten. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.  
— d. Oxydation v. Brom- od. Chlorwasserstoff durch  $H_2O_2$ , auch i. Ggw. v. Elektrolyten. M. Bobtelsky, Ch. Radovensky-Cholatnikow, **206**, 161.  
— d. Zerfalls v.  $Ca(HCO_3)_2$  i. Lsg. b. Ggw. v. Gasen. R. Stumper, **206**, 217.

**Reaktionsmechanismus** d. Aufnahme v. Silberoxyd durch Oxyde u. Kaolin. I. Westermann, **206**, 97.

- zw.  $Fe^{III}$ - u.  $J'$ -ionen i. Ggw. v. Nichtelektrolyten. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.  
— v. Fällungsvorgängen ( $Pb^{II} + J'$ ). Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **207**, 129.  
— d. heterog. Katalyse v. Gasen. C. Kröger, **205**, 369.  
— d. heterog. Katalyse v. Gasen. C. Kröger, **206**, 289.  
— d. Umsetzung v.  $Mg_2SiO_4$  m.  $Ni_2SiO_4$  u.  $Mg_2GeO_4$  u. ähnl. Rkk. i. festem Zustand. W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.  
— d. Zerfalls v. Calcium-2-Hydro-2-carbonat. F. Meunier, **206**, 44.  
— d. Zerfalls v. Calcium-2-Hydro-2-carbonat. R. Stumper, **206**, 47.  
— d. Zerfalls v. Calciumsulfit i. d. Hitze. Iw. Trifonow, **206**, 425.  
— d. Zerfalls v. Thiosulfat i. saurer Lsg. i. Ggw. v.  $As_2O_3$  u. d. Zerfalls v.  $As(S_2O_3)_{3-}$ -Komplexen. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.

**Reaktionsordnung** d. Reduktion v. Vanadinsäure durch Bromwasserstoff. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **205**, 401.

- Reduktion** v. Eisenoxyden durch CO-CO<sub>2</sub>-gemische i. Ggw. v.  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ . R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.  
— v. Vanadinsäure durch Chlorwasserstoffsäure i. Ggw. v.  $Cu^{II}$ ,  $Pb^{II}$  od.  $Ag^+$  als Katalysatoren. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **206**, 113.

**Rhenium-3-oxyd.** Darst., Röntgenogramm. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, **207**, 113.

- Kristallstruktur a. Röntgenogramm, D. K. Meisel, **207**, 121.

**2-Rhenium-7-oxyd.** Einw. a. Re; Bldg. v.  $ReO_3$ . W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, **207**, 113.

**Rhodanide.** Einw. a. Quecksilbersalze ( $Hg^{II}$ ). J. Fialkow, **205**, 235.

- v. Eisen ( $Fe^{II}$  u.  $Fe^{III}$ ). A. Rosenheim, E. Roehrich, L. Trewendt, **207**, 97.

**Rhodanion.** Einfl. a. d. Lsgs.-geschw. v. Zn. K. Jabczynski, K. Kulesza, **207**, 157.

**Rinnmansgrün.** Darst. d. versch. Arten. J. A. Hedvall, T. Nilsson, **205**, 425.

**Röntgenogramm** v. Calciumphosphaten. G. Trömel, H. Möller, **206**, 227.

- v. Eisensulfiden. R. Juza, W. Biltz, K. Meisel, **205**, 273.

— v. Rhenium-3-oxyd. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel, **207**, 113.

- v. Rhenium-3-oxyd. K. Meisel, **207**, 121.

— v. Selen-2-Ammonium-6-bromid. L. Sieg, **207**, 93.

- Röntgenogramm** v. Zink-I-oxalat u. s. Verb. m.  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_5H_5N$ .  
G. F. Hüttig, B. Klapholz, **207**, 225.  
**Rohrzucker.** Einfl. a. d. Rk.-kinetik zw.  $Fe^{+++}$ -u.  $J'$ -ionen. Á. v. Kiss, P. Vass, **206**, 196.

## S

- Säuren. Hydrate u. Hydroxoniumsalze.** A. Hantzschi, **205**, 163.  
**Salpetersäure.** Darst., D. d. krist. — b. tiefen Tempp.; Ausdehnung; Mol.-raum. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.  
— **Hydrate u. Hydroxoniumsalze.** A. Hantzschi, **205**, 163.  
**Samarium.** Basizität, Lösl.-prod. G. Endres, **205**, 321.  
**Sauerstoff.** Gleichgew., het., i. Syst. Bi-S-O. R. Schenck, Fr. Speckmann, **206**, 378.  
— Gleichgew., het., i. Syst. Ca-S-O; Dampfdrucke. J. Zawadzki, **205**, 180.  
— Gleichgew., het., i. Syst.: Fe-C-O; Einfl. v.  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ . R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.  
— Lösl. i. Eisen. H. Dünwald, C. Wagner, **205**, 205.  
— Lösl. i. Eisen; Einfl. d. Verteilung u. v. Zusätzen. R. Schenck, Th. Dingmann, H. Kirscht, A. Kortengräber, **206**, 73.  
— Mitwirkg. b. d. Rk. zw. Ag u. Oxyden. I. Westermann, **206**, 97.  
— Rkk. m. Gasen: Rk.-mechanismus; Wirkg. d. Katalysatoren. C. Kröger, **206**, 289.  
— Verb. m. Wasserstoff od. Kohlenoxyd; Wirksamkeit versch. Katalysatoren. C. Kröger, **205**, 369.  
**Sauerstoff-2-fluorid.** D., Mol.-raum; Atomraum v. O. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.  
**Schlacke v. Bleierzschmelzen;** Analyse. W. Stahl, **206**, 356.  
**Schmelzdiagramm d. Germanate v. K u. Na.** R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.  
— hochschmelzender Oxyde i. bin. Mischungen. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.  
**Schmelzflächen** d. tern. Systst.  $ZrO_2$ - $ThO_2$ - $CaO$ ,  $ZrO_2$ - $ThO_2$ - $MgO$ ,  $ZrO_2$ - $BeO$ - $CaO$ ,  $ZrO_2$ - $BeO$ - $CeO_2$ . O. Ruff, F. Ebert, W. Loerpabel, **207**, 308.  
**Schmelzlinie** d.  $KF$ - $AlF_3$ - u.  $LiF$ - $AlF_3$ -gemische. P. P. Fedotieff, K. Timofeeff, **206**, 263.  
— d. Natriumnitrit-Kalumnitrit-gemische. J. Ettinger, **206**, 260.  
**Schmelzpunkt v. Bor-3-fluorid.** E. Pohland, W. Harlos, **207**, 242.  
— v. Bor-3-fluorid, Arsen-5-fluorid, Brom-3-fluorid. O. Ruff, A. Braida, O. Bretschneider, W. Menzel, H. Plaut, **206**, 59.  
— v. Galliumhalogeniden. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.  
— d. Germanate v. K u. Na. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.  
— v. hochfeuerfesten Oxyden, ihren bin. Gemischen u. Verb. m.  $Al_2O_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.  
— v. Kaliumfluorid, Lithiumfluorid u. ihren Gemischen m.  $AlF_3$ . P. P. Fedotieff, K. Timofeeff, **206**, 263.  
— d. Nitrite v. K u. Na u. ihrer Gemische. J. Ettinger, **206**, 260.  
— v. Schwefel-, Selen-, Tellur-6-fluorid u.  $CF_4$ . W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.  
— d. Terbin- u. Erbinhalogenide. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.  
— v. Zinkoxyd. G. F. Hüttig, K. Toischer, **207**, 273.  
**Schmelzpunkte, alternierende,** i. homologen Reihen (Triglyceride). C. Weygand, W. Grüntzig, **206**, 313.  
**Schwefel.** Gleichgew., het., i. Syst. Bi-S-O. R. Schenck, Fr. Speckmann, **206**, 378.  
— Gleichgew., het., i. Syst. Ca-S-O; Dampfdrucke. J. Zawadzki, **205**, 180.  
**Schwefel-6-fluorid.** Darst., D., Dampfdichte, Dampfdruck, Ausdehnung, Smp., Molargew. u. -raum. W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.  
— D., Mol.-raum; Atomraum v. S. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.  
**2-Schwefel-2-hydroxyd.** Zwischenprod. b. Zerfall v. Thiosulfat i. saurer Lsg. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.

- Schwefelion.** Einw. a. Blei-2.-bromid-lsg. Z. Karaoglanov, B. Sagortschev, **205**, 268.
- Schwefelkohlenstoff** s. Kohlenstoff-2.-sulfid.
- Schwefel-1-oxyd.** Zwischenprod. b. Zerfall v. Thiosulfat i. saurer Lsg. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- Schwefel-2-oxyd.** Dissoziationskonst.  $\text{SO}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{S}_2 + \text{O}_2$ . J. Zawadzki, **205**, 180.
- Gleichgew., het., m.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , Bi i. Syst. Bi-S-O. R. Schenck, Fr. Speckmann, **206**, 378.
  - Gleichgew., het., d. Rkk.:  $\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ,  $\text{CaS} + 3 \text{CaSO}_4 \rightleftharpoons 4 \text{CaO} + 4 \text{SO}_2$  u.  $\text{CaS} + 2 \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 + \text{S}_2$ . J. Zawadzki, **205**, 180.
  - Oxydation zu  $\text{SO}_3$ ; Wirksamkeit versch. Katalysatoren. C. Kröger, **205**, 369.
  - Reindarst., D. b. tiefen Tempp., Ausdehnung, Mol.-raum. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
- Schwefel-3-oxyd.** Bldg. a.  $\text{SO}_2$  u.  $\text{O}_2$ ; Wirksamkeit versch. Katalysatoren. C. Kröger, **205**, 369.
- Fluchtlinientafel z. Ber. d. Gleichgew. E. Schwarz von Bergkampf, **206**, 317.
  - Reindarst., D. b. tiefen Tempp., Ausdehnung, Mol.-raum. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
- Schwefelsäure.** Darst., D. b. tiefen Tempp., Ausdehnung, Mol.-raum. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
- Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Red. v.  $\text{V}_2\text{O}_5$  durch HBr. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **205**, 401.
  - Hydrate als Hydroxoniumsalze. A. Hantzsch, **205**, 163.
- Pyro-Schwefelsäure.** Konst. P. Baumgarten, **207**, 111.
- Quellungs- u. Peptisierungsmittel f. Graphit. H. Thiele, **206**, 407.
- Schweizer's Reagenz.** Rk. m. Polyhydroxyden. F. Rosenblatt, **207**, 217.
- Selen-2-Ammonium-6-bromid.** Kristallstruktur, Röntgendiagramm. L. Sieg, **207**, 93.
- Selen-6-fluorid.** Darst., D., Dampfdichte, Dampfdruck, Ausdehnung, Smp., Molargew. u. -raum. W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.
- D., Mol.-raum; Atomraum v. Se. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Selenigsäure.** Darst., Salze. J. Janitzki, **205**, 49.
- Selenite v. Kalium u. Natrium;** Darst., Lösl., Hydrolyse. J. Janitzki, **205**, 49.
- Selen-2-oxyd.** Reindarst., D. b. tiefen Tempp., Ausdehnung, Mol.-raum. W. Biltz, O. Hülsmann, **207**, 377.
- Seltene Erden** s. Erden, seltene.
- Siedepunkt** v. Aluminiumhalogeniden b. versch. Drucken. W. Fischer, O. Rahlf, **205**, 1.
- v. Bor-3.-fluorid. E. Pohland, W. Harlos, **207**, 242.
  - v. Bor-3.-fluorid u. Arsen-5.-fluorid. O. Ruff, O. Bretschneider, W. Menzel, H. Plaut, **206**, 59.
  - v. Fluorsulfonsäure u. Estern. J. Meyer, G. Schramm, **206**, 24.
  - v. Galliumhalogeniden. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.
- Silber.** Krist. poloniumhalt. Schmelzen. G. Tamman, A. v. Löwis of Menar, **205**, 145.
- Rk. m.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Kaolin usw. i. Ggw. v.  $\text{O}_2$ ; Aufnahme als  $\text{Ag}_2\text{O}$ . I. Westermann, **206**, 97.
  - Wachstumsformen. G. Tamman, K. L. Dreyer, **205**, 77.
- Silberchlorid.** Einfl. a. d. Rk. zw.  $\text{CaO}$  u.  $\text{PbCl}_2$  i. festem Zustand. J. A. Hedvall, J. Bergstrand, **205**, 251.
- Silbercyanid-1-Hydrizin.** H. Gall, H. Roth, **206**, 369.
- Silberferrite.** A. Krause, A. Lewandowski, **206**, 328.
- Silberion.** Katalysator d. Red. v. Vanadinsäure durch HCl. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **206**, 113.
- Silber-1-Kalium-1-thiosulfat.** G. Spacu, J. G. Murgulescu, **207**, 150.
- 2-Silber-4-Kalium-3-thiosulfat.** G. Spacu, J. G. Murgulescu, **207**, 150.
- 4-Silber-2-Kalium-3-thiosulfat.** G. Spacu, J. G. Murgulescu, **207**, 150.
- Silber-3-Kalium-2-thiosulfat-1-Hydrat.** G. Spacu, J. G. Murgulescu, **207**, 150.

- Silbernitrat.** Herst. i. Glastropfen. G. Tammann, A. Elbrächter, **207**, 268.  
**Silbernitrat-1-Hydrazin.** H. Gall, H. Roth, **206**, 369.  
**2-Silber-1-oxyd.** Aufnahme durch  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , andere Oxyde u. Kaolin; Rk.-mechanismus. I. Westermann, **206**, 97.  
**Silberrhodanid-1-Hydrazin.** H. Gall, H. Roth, **206**, 369.  
**Silberrhodanid-1-Pyridin.** H. Gall, H. Roth, **206**, 369.  
**2-Silber-1-sulfat-1-Hydrazin.** H. Gall, H. Roth, **206**, 369.  
**2-Silber-1-sulfid.** Dampfdruck, Gleichgew., het., d. Rk.:  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 2\text{Ag}$ , Wärmetönungen. E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.  
**Silicagel.** Benetzungswärme i. Wasser-Essigsäureanhydrid-gemischen. B. W. Iljin, W. A. Oschmann, N. L. Rebenko, N. K. Archangelskaja, **206**, 174.  
**Silicium-4-chlorid-4-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.  
**Silicium-4-chlorid-8-p-benzol-azo-phenol.** W. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.  
**Siliciumchloroform-3-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.  
**Silicium-4-fluorid.** Darst., D. i. fl. u. festem Zustand. L. Le Boucher, W. Fischer, W. Biltz, **207**, 61.  
— D., Mol.-raum; Atomraum v. Si. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.  
**Silicium-2-oxyd.** Aufnahme v. Silberoxyd b. Erhitzen m. Ag i.  $\text{O}_2$ -gegenwart; Rk.-mechanismus. I. Westermann, **206**, 97.  
— Einfl. a. d. Gleichgew. d. Rk.:  $\text{Fe} + \text{MnO} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{Mn}$ . W. Krings, H. Schackmann, **206**, 337.  
— Einfl. a. d. Gleichgew. i. Syst.: Fe-C-O. R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.  
— Einw. a. Calciumoxyd i. Ggw. v.  $\text{H}_2\text{O}$ -dampf unter Bldg. v. Calciumsilikaten. S. Nagai, **207**, 321.  
— Einw. a. Calciumoxyd u.  $\text{CaCO}_3$  i. Ggw. v.  $\text{H}_2\text{O}$ ; hydrotherm. Synthese v. Ca-silikaten. S. Nagai, **206**, 177.  
— Leitverm., el. W. Jander, W. Stamm, **207**, 289.  
— s. auch Quarz.  
**Sonnenatmosphäre.** Vorkommen v. Schwefelkohlenstoff darin. N. R. Dhar, **207**, 209.  
**Spateisenstein.** Röst- u. Reduktionsverh. J. Klärding, **207**, 246.  
**Spektralanalyse.** Absorptionsspektrum v. Schwefelkohlenstoff. N. R. Dhar, **207**, 209.  
— Absorptionsspektrum d. Sonne; Vorkommen d. Formaldehydbanden. N. R. Dhar, **206**, 270.  
**Spezifische Wärme v. Zinkoxyd.** G. F. Hüttig, K. Toischer, **207**, 273.  
**Spinelle d. Aluminiums; Smpp.** H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.  
**Stannate v. Strontium; katalyt.** Bldg. a.  $\text{SnO}_2$  u.  $\text{SrO}$ . S. Tamaru, H. Sakurai, **206**, 49.  
**Stickstoff-3-fluorid.** D., Mol.-raum; Atomraum v. N. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.  
**Stickstoff-1-oxyd.** Einw. a.  $\text{NaNO}_3$  unter Bldg. v.  $\text{NaNO}_2$ . J. Szper, K. Fiszman, **206**, 257.  
— Einw. a. Nickel. M. Centnerszwer, H. Zyskowicz, **206**, 252.  
— Fluchtlinientafel z. Ber. d. Gleichgew. E. Schwarz von Bergkampf, **206**, 317.  
**Stickstoff-2-oxyd.** Einw. a.  $\text{NaNO}_2$  unter Bldg. v.  $\text{NaNO}_3$ . J. Szper, K. Fiszman, **206**, 257.  
**Stilben.** Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tammann, A. Rühenbeck, **207**, 368.  
 **$\alpha$ -Strahlen.** Einfl. a. d. Färbg. v. Silikatgläsern. J. Hoffmann, **205**, 193.  
 **$\beta$ -Strahlen.** Einfl. a. d. Färbg. v. Silikatgläsern. J. Hoffmann, **205**, 193.  
 **$\gamma$ -Strahlen.** Einfl. a. d. Färbg. v. Silikatgläsern. J. Hoffmann, **205**, 193.  
**Strontium-2-meta-aluminat.** Smp. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.  
**Strontiumfluoberyllat.** Darst., D. N. N. Rây, **205**, 257.  
**Strontium-1-meta-germanat.** Darst. R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.  
**Strontium-1-oxyd.** Rk. m. Zinn-2-oxyd i. Ggw. v.  $\text{H}_2$  od. CO. S. Tamaru, H. Sakurai, **206**, 49.  
— Schmelzdiagramm d. Gemische m.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.

- Strontium-1-meta-stannat.** Bldg. a. Strontiumoxyd u. Zinn-2-oxyd m. H<sub>2</sub> od. CO als Katalysator. S. Tamaru, H. Sakurai, **206**, 49.
- 3-Strontium-1-oxy-2-meta-stannat.** Bldg. s. Strontiumoxyd u. Zinn-2-oxyd m. H<sub>2</sub> oder CO als Katalysator. S. Tamaru, H. Sakurai, **206**, 49.
- Sublimationslinie v. Zinkoxyd.** G. F. Hüttig, K. Toischer, **207**, 273.
- Sulfate.** Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Reduktion v. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch HBr. M. Bobtalsky, S. Czosnek, **205**, 401.
- Pyro-Sulfat.** Konst. P. Baumgarten, **207**, 111.
- Sulfation.** Fällg. durch Ba<sup>++</sup>; Zusammensetzg. d. Niederschlages; Einfl. d. Lsgs.-genossen. F. L. Hahn, R. Keim, **206**, 398.
- Sulfonsäuren.** Hydroxoniumsalze. A. Hantzschi, **205**, 163.
- Sulfoxylsäure.** Zwischenprod. b. Zerfall v. Thiosulfat i. saurer Lsg. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- Synthese, hydrothermale,** v. Calciumsilikaten. S. Nagai, **206**, 177.  
— s. auch Hydrothermalsynthese.
- System, ternäres.** Calcium-Schwefel-Sauerstoff. J. Zawadzki, **205**, 180.  
— Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff. H. Dünwald, C. Wagner, **205**, 205.  
— Kalumnitrat-Ammoniumnitrat-Wasser; Lösl.-gleichgew. E. Jänecke, H. Hamacher, E. Rahlfs, **206**, 357.  
— Wismut-Schwefel-Sauerstoff; Gleichgew., het. R. Schenck, Fr. Speckmann, **206**, 378.  
— ZrO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub>-CaO; ZrO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub>-MgO; ZrO<sub>2</sub>-BeO-CaO; ZrO<sub>2</sub>-BeO-CeO<sub>2</sub>. Schmelzflächen. O. Ruff, F. Ebert, W Loerpabel, **207**, 308.

## T

- Tellur.** Krist. poloniumhalt. Schmelzen; Lsgs.-verm. f. Po. G. Tammann, A. v. Löwis of Menar, **205**, 145.
- Tellur-6-fluorid.** Darst., D., Dampfdichte, Dampfdruck, Ausdehnung, Smp., Molargew. u. -raum. W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.  
— D., Mol.-raum; Atomraum v. Te. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.
- Thallium-1-chlorid.** Magnetismus. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 175.
- 2-Thallium-1-sulfat.** Herst. i. Glastropfen. G. Tammann, A. Elbrächter, **207**, 268.
- 3Thionat.** Rk.-mechanismus d. Bldg. b. Zerfall v. Thiosulfat i. saurer Lsg. i. Ggw. v. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- 4Thionat.** Rk.-mechanismus d. Bldg. b. Zerfall v. Thiosulfat i. saurer Lsg. i. Ggw. v. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- 5Thionat.** Rk.-mechanismus d. Bldg. b. Zerfall v. Thiosulfat i. saurer Lsg. i. Ggw. v. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- Poly-Thionat.** Rk.-mechanismus d. Bldg. b. Zerfall v. Thiosulfat i. saurer Lsg. i. Ggw. v. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- Thiosulfat v. Silber u. Kalium.** G. Spacu, J. G. Murgulescu, **207**, 150.  
— Zerfall i. saurer Lsg. i. Ggw. v. Arsenigsäure. F. Foerster, G. Stühmer, **206**, 1.
- Thorium.** Wärmetönung d. Azotierung. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **207**, 145.
- Thorium-4-Ammonium-4-sulfat-6-Hydrat.** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.
- Thorium-4-chlorid-2-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Thorium-6-Guanidinium-5-carbonat-4-Hydrat.** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.
- Thorium-5-Guanidinium-3-hydroxy-3-carbonat-5-Hydrat.** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.
- 3-Thorium-4-nitrid.** Bldgs.-wärme. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **207**, 145.
- Thorium-2-oxyd.** Schmelzdiagramm d. Gemische m. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.  
— Schmelzflächen d. tern. Systst.: ThO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-CaO u. ThO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-MgO. O. Ruff, F. Ebert, W. Loerpabel, **207**, 308.
- 2-Titan-1-oxy-2-ortho-aluminat.** Smp. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- Titan-4-chlorid-1-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Titan-4-chlorid-2-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Titan-4-jodid.** D., Leitverm. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.

- Titan-2-oxyd.** Red. durch CO-CO<sub>2</sub>-gemische; Einfl. a. d. Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O. R. Schenck, H. Franz, A. Laymann, **206**, 129.  
 — Schmelzdiagramm d. Gemische m. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.  
**Toluol.** Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tamman, A. Rühenbeck, **207**, 368.  
**Trichloressigsäure.** Hydrate u. Hydroxoniumsalze. A. Hantzsch, **205**, 163.  
**Triglyceride.** Polymorphensystem. C. Weygand, W. Grünzig, **206**, 304.  
 — Schmelzpunktsregelmäßigkeiten. C. Weygand, W. Grünzig, **206**, 313.  
**Trilaurin.** Polymorphensystem. C. Weygand, W. Grünzig, **206**, 304.  
**Trimethyläthylen.** Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tamman, A. Rühenbeck, **207**, 368.  
**Trimethylbenzol.** Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tamman, A. Rühenbeck, **207**, 368.  
**Trimyristin.** Polymorphensystem. C. Weygand, W. Grünzig, **206**, 304.  
**Tripalmitin.** Polymorphensystem. C. Weygand, W. Grünzig, **206**, 304.  
**Tristearin.** Polymorphensystem. C. Weygand, W. Grünzig, **206**, 304.  
**Troilit.** Zustandsdiagramm (Dampfdruck), D., Röntgenogramm, Magnetismus. R. Juza, W. Biltz, K. Meisel, **205**, 273.

**U**

- Umwandlung d. Mischkristst. v. Kalium- u. Ammoniumnitrat.** E. Jänecke, H. Hamacher, E. Rahlfs, **206**, 357.  
 — v. Triglyceriden. C. Weygand, W. Grünzig, **206**, 304.  
**Umwandlung, magnetische, v. Eisen;** Wärmetönung d. Umwandlung. R. Ruer, **205**, 230.  
**Umwandlungspunkt v. Zinkoxyd.** G. F. Hüttig, K. Toischer, **207**, 273.  
**Unterkühlte Flüssigkeit.** Kristallisationsfläche. H. Elsner v. Gronow, W. Weyl, **206**, 224.  
**Uran.** Wärmetönung d. Azotierung. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **207**, 145.  
**Uran-4-acetat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**2-Uran-4-Ammonium-2-Hydro-7-brenzcatechinat-6-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-4-Ammonium-4-sulfit (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-4-chlorid-12-Ammoniak.** D., Bldgs.-wärme, Valenzfeld. G. Beck, **206**, 416.  
**Uran-4-chlorid-10-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-1-Dicyandiamidinium-1-hydroxy-2-brenzcatechinat-20-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-4-formiat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-2-hydroxy-2-formiat-2-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**2-Uran-6-Guanidinium-7-brenzcatechinat-14-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-6-Guanidinium-5-carbonat-4-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-5-Guanidinium-3-hydroxy-3-carbonat-5-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-1-Guanidinium-1-hydroxy-2-sulfat-2-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**2-Uran-4-Kalium-2-Hydro-7-brenzcatechinat-3-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**2-Uran-6-Kalium-7-sulfat-12-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-2-oxalat-6-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**2-Uran-2-Hydro-5-oxalat-8-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-1-Pyridinium-1-hydroxy-2-brenzcatechinat-4-Hydrat.** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-2-Pyridinium-6-chlorid-2-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**Uran-4-Natrium-2-pyro-phosphat-8-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**2-Uran-6-Natrium-7-sulfat-20-Hydrat (U<sup>IV</sup>).** A. Rosenheim, M. Kelmy, **206**, 31.  
**3-Uran-4-nitrid.** Bldgs.-wärme. N. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **207**, 145.

## V

- Valenzfelder d. Ammoniakate.** G. Beck, **206**, 416.  
**Vanadinsäure.** Färbg. d. schwefelsauren Lsgg. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **205**, 401.  
— Rk.-geschw. d. Reduktion durch HBr i. konz. Elektrolytlsgg. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **205**, 401.  
— Red. durch Chlorwasserstoff i. Ggw. v. Cu<sup>++</sup>, Pb<sup>++</sup> od. Ag<sup>+</sup> als Katalysatoren. M. Bobtelsky, S. Czosnek, **206**, 113.  
**Verdampfungswärme** s. Wärmetönung d. Verdampfung.  
**Verformung.** Einfl. a. d. Umwandlg. v. Austenit i. Martensit unter Belastung. E. Scheil, **207**, 21.  
**Vergiftung** v. Zink; Änderung d. Lsgs.-geschw. durch CN' usw. K. Jablczynski, K. Kulesza, **207**, 157.  
**Vergütbarkeit** v. Blei-Cadmium-Nickellegg. B. Garre, A. Müller, **205**, 42.

## W

- Wachstumsformen** v. Metallkristallen. G. Tammann, K. L. Dreyer, **205**, 77.  
**Wärmetönung** d. Benetzung v. Kohle u. Silicagel durch Wasser-Essigsäure-anhydrid-Gemische. B. W. Iljin, W. A. Oschmann, N. L. Rebenko, N. K. Archangelskaja, **206**, 174.  
— d. Bldg. v. Aluminium- u. Berylliumhydroxyden. R. Fricke, H. Severin, **205**, 287.  
— d. Bldg. v. Ammoniakaten. G. Beck, **206**, 416.  
— d. Bldg. v. Arsensulfiden. E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.  
— d. Bldg.; Bez. z. Ionisierungsarbeit. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 177.  
— d. Bldg. v. Fluorwasserstoff. H. v. Wartenberg, H. Schütza, **206**, 65.  
— d. Bldg. v. Galliumhalogeniden u. Al-halogeniden. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 177.  
— d. Bldg. v. Gallium-3-halogeniden u. ihren Ammoniakaten. W. Klemm, W. Tilk, H. Jacobi, **207**, 187.  
— d. Bldg. v. Hydroxyden d. Al, Be, Zn i. versch. Formarten. R. Fricke, B. Wullhorst, **205**, 127.  
— d. Bldg. d. Nitride v. Mg, Mn, Cr, Ce, La. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.  
— d. Bldg. v. Nitriden d. U, Th, La. B. Neumann, C. Kröger, H. Haebler, **207**, 145.  
— d. Bldg. v. 2-Silber-1-sulfid u. 2-Kupfer-1-sulfid. E. V. Britzke, A. F. Kapustinsky, **205**, 95.  
— d. Lsg. v. Gallium u. s. Halogeniden. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 177.  
— d. Lsg. v. Gallium-3-halogeniden u. ihren Ammoniakaten. W. Klemm, W. Tilk, H. Jacobi, **207**, 187.  
— d. Lsg. v. Magnesium, Mangan, Chrom, Cer, Lanthan u. deren Nitriden. B. Neumann, C. Kröger, H. Kunz, **207**, 133.  
— d. Lsg. d. Oxyde u. Hydroxyde v. Al, Be, Zn. R. Fricke, B. Wullhorst, **205**, 127.  
— d. Schmelzens, d. Sublimation u. d. Verdampfg. d. Fluoride v. S, Se, Te. C. W. Klemm, P. Henkel, **207**, 73.  
— d. Verdampfung v. Aluminiumhalogeniden. W. Fischer, O. Ralhfs, **205**, 1.  
**Wasser.** Benetzungswärme d. Gemische m. Essigsäureanhydrid an Kohle u. Silicagel. B. W. Iljin, W. A. Oschmann, N. L. Rebenko, N. K. Archangelskaja, **206**, 174.  
— Bldg. a. H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub>; Wirksamkeit versch. Katalysatoren. C. Kröger, **205**, 369.  
— Einfl. a. d. Rkk. zw. Calciumoxyd u. Silicium-2-oxyd. S. Nagai, **206**, 177.  
— Osmotische (permutoide) Bindung i. Oxyhydraten. E. Heymann, **207**, 257.  
— Verh. b. Wechselwirkg. v. CaO u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od. ihren Hydraten. S. Nagai, **207**, 313.  
**Wasserdampf.** Fluchtlinentafel z. Ber. d. Diss.-gleichgew. E. Schwarz von Bergkampf, **206**, 317.  
— Oxydationswirkg. a. Eisen. R. Schenck, Th. Dingmann, H. Kirscht, A. Kortengräber, **206**, 73.

- Wasserstoff.** Einfl. a. d. Zerfall v.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , i. Lsg. R. Stumper, **206**, 217.  
 — Katalysator d. Rk. zw.  $\text{SnO}_2$  u.  $\text{SrO}$ ; Gleichgew. d. Rk.  $\text{SnO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ . S. Tamaru, H. Sakurai, **206**, 49.  
 — Oxydation zu Wasser; Wirksamkeit versch. Oxyde als Katalysatoren. C. Kröger, **205**, 369.
- Wasserstoffionenkonzentration** v. Wolframatlsgg. W. Qvist, A. Lund, **205**, 87.
- Wasserstoff-per-oxyd.** Rk.-kinetik d. Einw. a.  $\text{HBr}$  u.  $\text{HCl}$  i. Ggw. v. konz. Elektrolyten. M. Bobtelsky, Ch. Radovensky-Cholatnikow, **206**, 161.
- Wismut.** Gleichgew., het., i. Syst.  $\text{Bi-S-O}$ . R. Schenck, Fr. Speckmann, **206**, 378.  
 — Krist. poloniumhalt. Schmelzen. Lsgs.-verm. f. Po. G. Tamman, A. v. Löwis of Menar, **205**, 145.
- 2-Wismut-3-oxyd.** Rk. m.  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  i. Syst.  $\text{Bi-S-O}$ . R. Schenck, Fr. Speckmann, **206**, 378.
- 2-Wismut-3-sulfid.** Rk. m.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i. Syst.  $\text{Bi-S-O}$ . R. Schenck, Fr. Speckmann, **206**, 378.
- Wolfram.** Zementierung durch Methan i. Ggw. v.  $\text{MgO}$ . R. Schenck, Fr. Kurzen, H. Wesselkock, **206**, 273.
- Wolframate** v. Kobaltamminen. E. Neusser, **207**, 385.
- Wolframatlösungen.** Wasserstoffionenkonz., Pufferwirkung. W. Qvist, A. Lund, **205**, 87.
- Wolfram-1-carbid.** Bldg. a. Wolfram u. Methan i. Ggw. v.  $\text{MgO}$ . R. Schenck, Fr. Kurzen, H. Wesselkock, **206**, 273.
- 5-Wolfram-2-carbid.** Bldg. a. Wolfram u. Methan i. Ggw. v.  $\text{MgO}$ . R. Schenck, Fr. Kurzen, H. Wesselkock, **206**, 273.
- Wolfram-6-fluorid.** D., Mol.-raum; Atomraum v. W. O. Ruff, F. Ebert, W. Menzel, **207**, 46.

**X**

**Xylol.** Verh. b. Erhitzen unter Druck. G. Tamman, A. Rühenbeck, **207**, 368.

**Y**

- Yttrium.** Basizität, Lösl.-prod. G. Endres, **205**, 321.
- Yttrium-3-bromid.** Darst., Smp. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.
- Yttrium-3-chlorid.** Darst., Smp. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.
- Yttrium-3-jodid.** Darst., Smp., therm. Abbau. G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla, H. Gawalowski, **207**, 353.

**Z**

- Zink.** Einw. a.  $\text{CO}_2$ - u. Carbonatlsbg. unter Bldg. v. Formaldehyd. N. R. Dhar, A. Ram, **206**, 171.  
 — Härte u. Lsgs.-geschw. nach Kaltbearbtg. u. Anlassen. G. Tamman, F. Neubert, **207**, 87.  
 — Krist. poloniumhalt. Schmelzen. G. Tamman, A. v. Löwis of Menar, **205**, 145.  
 — Vergiftung u. Aktivierung; Änderung d. Lsgs.-geschw. durch  $\text{CN}'$ ,  $\text{CNS}'$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{SO}_2$  usw. K. Jabłczynski, K. Kulesza, **207**, 157.  
 — Verh. geg. (ammoniak.) Salzlsbg. H. Ehrlig, **206**, 385.  
 — Wachstumsformen. G. Tamman, K. L. Dreyer, **205**, 77.
- Zink-2-Ammonium-2-fluoberyllat-6-Hydrat.** N. N. Rāy, **206**, 209.
- Zink-2-Ammonium-1-fluoberyllat-1-sulfat-6-Hydrat.** N. N. Rāy, **206**, 209.
- Zink-2-bromid.** Bldgs.-wärme. W. Klemm, H. Jacobi, **207**, 177.
- Zink-2-chlorid.** Rk. m.  $\text{ZnO}$ ; Bldg. v. bas. Salzen. E. Hayek, **207**, 41.
- 2-Zink-1-oxy-2-chlorid-1-Hydrat.** Existenzgebiet unter  $\text{ZnCl}_2$ -lsg. E. Hayek, **207**, 41.
- 5-Zink-4-oxy-2-chlorid-5-Hydrat.** Existenzgebiet unter  $\text{ZnCl}_2$ -lsg. E. Hayek, **207**, 41.
- Zinkfluoberyllat-7-Hydrat.** N. N. Rāy, **205**, 257.

- Zink-2-hydroxyd.** Darst., Bldgs.- u. Lsgs.-wärme, Dampfdruck versch. Formarten. R. Fricke, B. Wullhorst, **205**, 127.
- Zink-2-kobaltit (Rinmansgrün).** Darst. J. A. Hedvall, T. Nilsson, **205**, 425.
- Zink-1-oxalat.** Darst., D., Verbb. m. H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N. G. F. Hüttig, B. Klapholz, **207**, 225.
- Zink-1-oxalat-2-Hydrat.** Darst., D., isobarer Abbau, Röntgenogramm. G. F. Hüttig, B. Klapholz, **207**, 225.
- D., Teilchengröße d. Entwässerungsprodukte. G. F. Hüttig, Th. Meyer, **207**, 234.
- Zink-1-oxalat-2-Methylalkohol.** Darst., D., Röntgenogramm. G. F. Hüttig, B. Klapholz, **207**, 225.
- Zink-1-oxalat-2-Pyridin.** Darst., D., Röntgenogramm. G. F. Hüttig, B. Klapholz, **207**, 225.
- Zink-1-oxyd.** Darst., Lsgs.-wärme. R. Fricke, B. Wullhorst, **205**, 127.
- Physik. Konstanten d. stab. Form. G. F. Hüttig, K. Toischer, **207**, 273.
- Schmelzdiagramm d. Gemische m. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. H. v. Wartenberg, H. J. Reusch, **207**, 1.
- Verh. geg. Chlorwasserstoffsäure u. ZnCl<sub>2</sub>-lsg. E. Hayek, **207**, 41.
- Verh. geg. Kobaltoxyde. J. A. Hedvall, T. Nilsson, **205**, 425.
- Zinn.** Krist. poloniumhalt. Schmelzen; Lösungsverm. f. Po. G. Tammann, A. v. Löwis of Menar, **205**, 145.
- Zinn-4-bromid-2-p-benzol-azo-benzol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Zinn-4-chlorid.** D. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.
- Zinn-4-chlorid-Ammoniakate.** D., Valenzfelder, Bldgs.-wärme. G. Beck, **206**, 416.
- Zinn-4-chlorid-1-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Zinn-4-chlorid-2-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- 2-Zinn-8-chlorid-1-p-benzol-azo-phenol.** W. M. Fischer, A. Taurinsch, **205**, 309.
- Zinn-4-jodid.** D., Leitverm. W. Klemm, W. Tilk, **207**, 161.
- Zinn-2-oxyd.** Rk. m. Strontiumoxyd i. Ggw. v. H<sub>2</sub> od. CO; Gleichgew. d. Rkk. SnO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ⇌ SnO + H<sub>2</sub>O u. SnO<sub>2</sub> + Co ⇌ SnO + CO<sub>2</sub>. S. Tamaru, H. Sakurai, **206**, 49.
- Zirkonium.** Kristallstruktur, D. d. β-Form. W. G. Burgers, **205**, 81.
- Zirkonium-2-oxyd.** Schmelzflächen d. tern. Systst.: ZrO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub>-CaO, ZrO<sub>2</sub>-ThO<sub>2</sub>-MgO, ZrO<sub>2</sub>-BeO-CaO, ZrO<sub>2</sub>-BeO-CeO<sub>2</sub>. O. Ruff, F. Ebert, W. Loerpabel, **207**, 308.
- Zustandsdiagramm d. Germanate v. K u. Na.** R. Schwarz, F. Heinrich, **205**, 43.
- d. Syst. Eisen-Schwefel; Dampfdrucke. R. Juza, W. Biltz, K. Meisel, **205**, 273.

(Fortsetzung von Seite 2 des Umschlags)

- O. RUFF, W. MENZEL und W. NEUMANN: Das NOF und NO<sub>2</sub>F. (13. Aug. 1932.)  
 H. HAGEN und A. SIEVERTS: Über eine Farbreaktion zwischen Rheniumheptoxyd und Wasserstoffsperoxyd und über Rheniumperoxyd. (18. Aug. 1932.)  
 W. GEILMANN, F. W. WRIGGE und F. WEIBKE: Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums. 7. Der Nachweis und die Bestimmung kleiner Rheniummengen mit Hilfe von Kaliumrhodanid und Zinnchlorür. (15. August 1932.)  
 L. QUILL: Röntgenographische Untersuchung des metallischen Lanthans, Cers und Neodyms. (15. August 1932.)  
 L. QUILL: Über die Gitterdimensionen des Niobs, des Tantals und einiger Niobate und Tantalate. (15. August 1932.)  
 P. RÂY: Substituierte komplexe Cyano-Kobaltiate. (26. August 1932.)  
 E. GRUNER und J. ELÖD: Zur Kenntnis der Molekulargrößen gelöster Kieselsäuren. (31. August 1932.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, so weit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

**Der Verlag bittet die Herren Autoren,  
ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzufassen.**

Die Manuskripte sind an

Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN, Göttingen, Schillerstr. 26  
einzusenden.

Es wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben. Die Drucklegung und Veröffentlichung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes.

**Figuren.** Alle Vorlagen zu den Kurven sind gesondert vom Text auf glattem Papier möglichst mit hellblauem Millimeternetz (Koordinatenpapier) einzureichen (Kurven und Koordinatenlinien am besten mit Tusche ausgezogen, Beschriftung nur mit Bleistift eingetragen). Die Vorlagen sind zweckmäßigerweise in einfacher bis doppelter Größe (doppelte Länge der Koordinaten), in der die Wiedergabe in der Zeitschrift gewünscht wird, auszuführen. Wenn die graphisch dargestellten experimentellen Bestimmungen Fehler haben, die höchstens ein Prozent des gemessenen Wertes ausmachen, so ist neben der graphischen Darstellung eine Wiedergabe der Messungen in Tabellenform nicht nötig. Zeichnungen von Apparaten müssen ebenfalls auf glattem Papier, aber ohne Millimeternetz geliefert werden. Jeder Figur (sowohl von Kurven, wie von Apparaten und Abbildungen) muß eine Unterschrift beigelegt sein, so daß die Figur unabhängig vom Text der Abhandlung wieder erkennbar ist.

**Anmerkungen:** Der Name des im Text genannten Autors ist zu wiederholen. Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ist mit „Z. anorg. u. allgem. Chem.“ zu zitieren, nicht mit „diese Zeitschrift“.

**Klischees.** Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig C 1, Hohe Straße 1,  
zu senden.

**Sonderabzüge.** Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge mit Umschlag umsonst geliefert. Mehr gewünschte Sonderabzüge werden

bei einem Umfang bis zu  $\frac{1}{2}$ , Bogen mit je 15 Pfg.,  
 bei einem Umfang bis zu 1 Bogen mit je 20 Pfg.,  
 Umschlag mit je ..... 5 Pfg. berechnet.

**Anschrift des Verlages:** Leopold Voss, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b.

**GUSTAV TAMMANN**  
**Lehrbuch der Metallkunde**  
**Chemie und Physik der Metalle und**  
**ihrer Legierungen**  
**4. erweiterte Auflage**  
 XV, 536 Seiten mit 385 Abbildungen im Text. 1932. gr. 8°.  
 RM. 48.—, geb. RM. 49.50

Seit Erscheinen der 3. Auflage, die noch den Titel „Lehrbuch der Metallographie“ trug, hat die Forschung auf dem Gebiet der Metallkunde bedeutende Fortschritte gemacht. Unter Berücksichtigung der neuesten Forschungen behandelt das Werk sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften der Metalle und ihrer Legierungen und damit die Grundlagen der Herstellung und Bearbeitung metallischer Werkstoffe.

## **Aggregatzustände**

**Die Zustandsänderungen der Materie in Abhängigkeit von Druck und Temperatur**

2. Auflage. VIII, 292 Seiten mit 128 Abbildungen im Text. 1923. gr. 8°.  
 RM. 9.—, geb. RM. 10.50  
 abzgl. 10 % Notnachlaß = RM. 8.10, geb. RM. 9.45

Zeitschrift für Metallkunde: Man muß unter allen Umständen die außerordentliche Fülle des experimentellen und gedanklichen Materials des Buches bewundern und wird als Wissenschaftler und als Techniker eine große Fülle wertvoller Belehrungen erfahren.

Guertler

## **Die chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung**

**Ein Beitrag zur Kenntnis der Legierungen**  
 Zum Gedächtnis der Entdeckung des Isomorphismus vor 100 Jahren.

IV, 239 Seiten mit 79 Abbildungen im Text. 1919.  
 RM. 7.50, abzgl. 10 % Notnachlaß = RM. 6.75

Das Metall: Jedem Metallographen bietet das mit 79 Textfiguren ausgestattete Werkchen wertvolle Kenntnisse und Anregungen. Insbesondere möchten wir auf die Abschnitte über die galvanischen Spannungen der Legierungen und den Einfluß der Kaltbearbeitung auf die chemischen Einwirkungsgrenzen hinweisen die auch für die Praxis von großer Bedeutung sind.

*Verlangen Sie bitte meinenführlichen Prospekt „Metallkunde“*

**LEOPOLD VOSS / VERLAG / LEIPZIG**

Verantwortlich für den Anzeigenteil: Bernhard von Ammon, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b  
 Printed in Germany

Metzger & Wittig, Leipzig

11(200)